

ROSSANA BALDANZI FOWLER

DESLOCAMENTO VERTICAL E DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN EM  
LATOSSOLO VERMELHO ESCURO, TEXTURA MÉDIA

Dissertação submetida à consideração da Comissão Examinadora, como requisito parcial para obtenção do Título de "Mestre em Ciências - M.Sc.", no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

CURITIBA

1989



**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
"CIÊNCIA DO SOLO"**

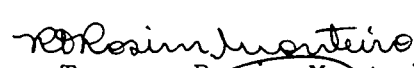
**P A R E C E R**

Os Membros da Comissão Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **ROSSANA BALDANZI FOWLER**, com o título "DESLOCAMENTO VERTICAL E DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO, TEXTURA MÉDIA", para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido a candidata, são de parecer pela **APROVAÇÃO** da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

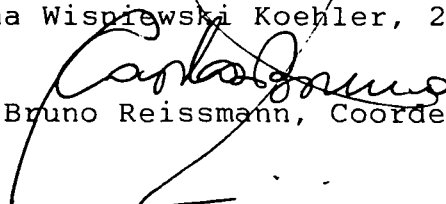
Observação: O critério de avaliação da Dissertação e defesa da mesma é apenas **APROVADA** ou **NÃO APROVADA**.

Secretaria do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba, 31 de março de 1989.

  
Prof. Dr. Marcos Luiz de Paula Souza, Presidente.

  
Profª. Dra. Regina Tereza Rosim Monteiro, 1ª Examinadora.

  
Profª M.Sc. Celina Wispirowski Koehler, 2ª Examinadora.

  
Prof. Dr. Carlos Bruno Reissmann, Coordenador



Ao meu pai

GIAMPIERO

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Ao Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná por possibilitar a realização desta pesquisa;

À Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente pelo auxílio e facilidades oferecidas;

Ao Professor Doutor Marcos Luiz de Paula Souza pelo incentivo, apoio e valiosa orientação;

Ao Professor Doutor Gláucio Roloff pela inestimável ajuda na realização das análises estatísticas;

Ao Professor Doutor João Carlos Possamai pelo desprendimento com que nos auxiliou;

Ao Engenheiro Agrônomo Mário Nieweglowski Filho, executor do Cadastro de Agrotóxicos - DEFIS da Secretaria do Estado da Agricultura, pela colaboração técnica e amizade;

As amigas funcionárias da Biblioteca do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná pela presteza e carinho que nos auxiliaram;

Aos funcionários Rui Barbosa da Silva e Hédio dos Santos do Laboratório de Física do Solo, do Setor de Ciências Agrárias pela valiosa ajuda na execução desta pesquisa;

A Bióloga M. Sc. Maria Lucia Maranhão Biscaia de Medeiros, coordenadora do Serviço de Ecologia da SUREHMA, pelo apoio e amizade;

As colegas Márcia de Guadalupe Pires Tossulino, Ana Márcia Altoé Nieweglowski, Tania Rosane Roland, Vania Regina Sabóia Zappia, Edson Guimarães e Laerty Dudas do Serviço de Ecologia pelo estímulo e amizade.

As colegas Deise Cristina Baggio, Nora Taherzadeh-Yazdian e Regina Mara R. Vasques Oliveto do Serviço de Cromatografia, SUREHMA, pela amizade e cooperação técnica na realização das análises cromatográficas.

A Maria Helena do Rocio Tavares Dudas e Márcia Terezinha Nunes Bosa pela inestimável colaboração;

Aos meus pais Giampiero Baldanzi e Francesca Baldanzi pelo esforço despendido, na minha formação pessoal e profissional;

Ao meu esposo João Antonio e minha filhinha Paula pela compreensão e carinho.

## BIOGRAFIA

ROSSANA BALDANZI FOWLER, filha de Giampiero Baldanzi e Francesca Baldanzi, nasceu em Curitiba - Paraná no dia 08 de novembro de 1958.

Em 1977 ingressou no Curso de Agronomia na Universidade Federal do Paraná, graduando-se em janeiro de 1981.

Em agosto de 1982, iniciou o Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração, Ciência do Solo, na Universidade Federal do Paraná.

Em 1984, ingressou na Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente - SUREHMA, onde desempenha suas funções de Engenheiro Agrônomo do Serviço de Ecologia, Núcleo de Pesquisa e desenvolvimento.

## S U M Á R I O

	<u>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</u> .....	x
	<u>LISTA DE TABELAS</u> .....	x11
	<u>RESUMO</u> .....	xv
1	<u>INTRODUÇÃO</u> .....	01
2	<u>REVISÃO DA LITERATURA</u> .....	04
2.1	HISTÓRICO .....	04
2.2	AGROQUÍMICO E SOLO .....	17
2.2.1	Processos físico-químicos que influem no comportamento e destino dos agroquímicos no solo .....	19
2.2.1.1	Adsorção .....	19
2.2.1.2	Absorção dos agroquímicos pelas plantas ...	30
2.2.1.3	Lixiviação .....	31
2.2.1.4	Movimentos na superfície do solo .....	33
2.2.1.5	Volatilização .....	34
2.2.1.6	Degradação .....	38
2.2.2	Presença de resíduo de Endosulfan no solo ...	48
2.2.3	Persistência do Endosulfan no solo .....	50
2.3	AGROQUÍMICOS E ÁGUA .....	53
2.3.1	Presença de resíduos de Endosulfan na água ..	55
2.3.2	Teores máximos de Endosulfan permissíveis em água .....	57

2.3.3	Efeitos dos agroquímicos no meio aquático ....	59
2.3.3.1	Características do produto .....	59
2.3.3.2	Características do sistema aquático que afetam a poluição por agroquímico .....	61
2.3.4	Toxicidade do Endosulfan para peixes e outros organismos aquáticos .....	64
2.3.5	Metabolização e eliminação de resíduos do Endosulfan dos peixes .....	73
3	<u>MATERIAL E MÉTODOS</u> .....	75
3.1	DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA .....	75
3.1.1	Situação geográfica .....	75
3.1.2	Geologia e relevo .....	75
3.1.3	Clima .....	76
3.1.4	Solo .....	76
3.2	COLETA E PREPARO NO SOLO .....	76
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO .....	78
3.3.1	Análises físicas .....	78
3.1.1.1	Granulometria .....	78
3.1.1.2	Densidade do solo (Ds) .....	78
3.3.1.3	Densidade de partículas (Dp) .....	79
3.3.1.4	Umidade atual .....	79
3.3.1.5	Porosidade total (%) .....	79
3.3.1.6	Curva característica de umidade do solo.....	79
3.3.1.7	Condutividade hidráulica do solo saturado...	80
3.3.2	Análises químicas .....	80
3.3.2.1	pH .....	80
3.3.2.2	Fósforo .....	80
3.3.2.3	Potássio .....	80
3.3.2.4	Carbono .....	81



3.3.2.5	Hidrogênio + Alumínio .....	81
3.3.2.6	Cálcio + Magnésio .....	81
3.3.2.7	Alumínio .....	81
3.3.2.8	Teor de Matéria Orgânica .....	81
3.3.2.9	Valor S (soma das bases trocáveis) .....	81
3.3.2.10	Valor T (capacidade de troca de cátions)...	81
3.3.2.11	Valor V (saturação de bases) .....	81
3.3.2.12	Valor m (saturação em Alumínio) .....	82
3.4	PREPARO E MONTAGEM DAS COLUNAS .....	82
3.4.1	Preparo das colunas .....	82
3.4.2	Montagem das colunas .....	82
3.5	INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	83
3.6	TRATAMENTOS .....	84
3.7	DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO .....	84
3.7.1	Amostragem do solo das colunas .....	87
3.7.2	Análises cromatográficas .....	88
3.7.2.1	Metodologia de análise de resíduo de Endo- sulfan no solo .....	88
3.7.2.2	Preparo da amostra .....	89
3.7.2.3	Extração de resíduo do Endosulfan do solo..	89
3.7.2.4	Concentração do extrato do solo .....	89
3.7.2.5	Injeção das amostras .....	89
3.7.2.6	Teste em branco .....	91
3.7.2.7	Teste de recuperação .....	92
3.7.2.8	Cálculo do cromatograma .....	92
3.8	DESLOCAMENTO VERTICAL DO ENDOSULFAN EM SOLO SA- TURADO .....	93
3.8.1	Preparo da coluna .....	93
3.8.2	Instalação do experimento .....	94

3.8.3	Tratamento .....	94
3.8.4	Execução do experimento .....	94
3.8.5	Amostragem das colunas .....	94
3.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	95
3.10	CONSIDERAÇÕES DA METODOLOGIA ADOTADA PARA ANÁLISE DE RESÍDUOS .....	95
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	97
4.1	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO .....	97
4.1.1	Características físicas do solo .....	97
4.1.2	Características químicas do solo .....	99
4.1.3	Análises Cromatográficas .....	99
4.1.3.1	Teste em branco .....	99
4.1.3.2	Teste de recuperação .....	99
4.2	DESLOCAMENTO VERTICAL DO ENDOSULFAN .....	103
4.3	DEGRADAÇÃO .....	108
4.3.1	Comparação da degradação do Endosulfan entre os diferentes tempos nas dosagens utilizadas .....	110
4.3.2	Comparação da degradação do Endosulfan entre as diferentes dosagens nos tempos estudados .....	118
5	<u>CONCLUSÕES</u> .....	125
	<u>SUMMARY</u> .....	127
	<u>APÊNDICES</u> .....	128
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	158

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURA

1	VISTA DA ÁREA DE COLETA .....	77
2	LOCAL DE COLETA .....	77
3	COLONAS DE SOLO TRATADO .....	83
4	CURVA CARACTERÍSTICA DE UMIDADE DO SOLO PARA OS HO- RIZONTES A, B <sub>1</sub> E B <sub>2</sub> .....	85
5	RETIRADA DE SOLO DA COLUNA .....	87
6	EXTRAÇÃO DO ENDOSULFAN DO SOLO .....	90
7	CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO DO SOLO .....	90
8	COLUNA DE SOLO SATURADO .....	93
9	PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NA QUANTIDADE DE 684 µg (UMA DOSAGEM) APÓS 14, 28, 42 E 56 DIAS .....	111
10	PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NA QUANTIDADE DE 1.368 µg (DUAS DOSAGENS) APÓS 28, 42 E 56 DIAS .....	114

## FIGURA

- 11 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NA QUANTIDADE DE 2.052  $\mu\text{g}$  (TRÊS DOSAGENS) APÓS 42 E 56 DIAS ..... 117
- 12 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM) e 1,368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 28 DIAS.. 119
- 13 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM), 1.368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) E 2.052  $\mu\text{g}$  (TRÊS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 42 DIAS ..... 121
- 14 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM), 1.368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) E 2.052  $\mu\text{g}$  (TRÊS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 56 DIAS ..... 123

## LISTA DE TABELAS

### TABELA

1	CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA E ÁREA SUPERFICIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO SOLO .....	22
2	EFEITO DO ENDOSULFAN EM PEIXES .....	68
3	EFEITO DO ENDOSULFAN EM ORGANISMOS QUE SERVEM DE ALIMENTO PARA PEIXES (TESTE ESTÁTICO) .....	69
4	TRATAMENTO APLICADO POR COLUNA DE SOLO .....	86
5	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS HORIZONTES A, B <sub>1</sub> E B <sub>2</sub> ..	98
6	UMIDADE DO SOLO ( $\theta$ ) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES POR COLUNA .....	100
7	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HORIZONTES ESTUDADOS .....	101
8	PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE ENDOSULFAN PELO MÉTODO UTILIZADO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	102
9	QUANTIDADE DOS ISÔMEROS $\alpha$ E $\beta$ -ENDOSULFAN E DE ENDO- SULFAN DETECTADAS EM $\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$ DE SOLO NAS COLU- NAS ANALISADAS .....	104

# TABELA

10	QUANTIDADES DOS ISÔMEROS $\alpha$ E $\beta$ -ENDOSULFAN E DE ENDOSULFAN SULFATO DETECTADOS NA COLUNA DO SOLO SATURADO, APÓS A APLICAÇÃO DE 194 $\mu$ g .....	105
11	PORCENTAGEM MÉDIA DE $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS A APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM CORRESPONDENTE A 684 $\mu$ g NOS TEMPOS DE 14, 28, 42 E 56 DIAS .....	110
12	PORCENTAGEM MÉDIA DE $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS APLICAÇÃO DE DUAS DOSAGENS CORRESPONDENTE A 1.368 $\mu$ g NOS TEM- POS DE 28, 42 E 56 DIAS .....	113
13	PORCENTAGEM MÉDIA DO $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS A APLICAÇÃO DE TRÊS DOSAGENS CORRESPONDENTE A 2.052 $\mu$ g, NOS TEM- POS DE 42 E 56 DIAS .....	116
14	PORCENTAGEM MÉDIA DE $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 28 DIAS, DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684 $\mu$ g) E DUAS DOSAGENS (1.368 $\mu$ g) .....	118
15	PORCENTAGEM MÉDIA DE $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 42 DIAS DA APLI- CAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684 $\mu$ g), DUAS DOSAGENS(1.368 $\mu$ g) E TRÊS DOSAGENS (2.052 $\mu$ g) .....	120

# TABELA

16	PORCENTAGEM MÉDIA DE $\alpha$ -ENDOSULFAN, $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 56 DIAS DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684 $\mu$ g), DUAS DOSAGENS (1.368 $\mu$ g) E TRÊS DOSAGENS (2.052 $\mu$ g) .....	122
----	---	-----

## RESUMO

O deslocamento vertical do Endosulfan foi estudado em colunas de PVC de 100 cm de comprimento, em perfil simulado de Latossolo Vermelho Escuro, textura média. O produto comercial utilizado foi o Thiodan CE. Avaliou-se o seu comportamento em três diferentes dosagens: 684  $\mu\text{g}$ , 1368  $\mu\text{g}$  e 2052  $\mu\text{g}$  após 14, 28, 42 e 56 dias. Os isômeros  $\alpha$ -endosulfan e  $\beta$ -endosulfan e o produto de degradação oxidativa Endosulfan sulfato foram analisados através da cromatografia gasosa, em seis profundidades: 0 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 40 cm, 40 a 60 cm, 60 a 80 cm e 80 a 100 cm. O Endosulfan não apresentou deslocamento vertical no solo estudado, permanecendo fortemente adsorvido nas partículas de solo dos primeiros 10 cm do horizonte A. Mesmo com o solo em condições de saturação de água, aproximadamente 95% do total aplicado concentrou-se até 9,3 cm de profundidade. Os três compostos determinados persistiram até os 56 dias de estudo e neste período a formação do Endosulfan sulfato aumentou ao longo do tempo, proporcionalmente a degradação dos isômeros  $\alpha$ -endosulfan e  $\beta$ -endosulfan. Quanto maior a dosagem utilizada, mais tempo foi necessário para o Endosulfan total degradar. Pelos resultados deste estudo ficou evidente que os riscos de danos do meio aquático do Endosulfan são provenientes do seu deslocamento horizontal na superfície do solo pelo processo erosivo. A transformação dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan para Endosulfan sulfato não deve ser considerada como um processo de desintoxicação, uma vez que o mesmo é tão tóxico quanto o composto original.



## 1 INTRODUÇÃO

O homem moderno tenta assegurar a perenidade do ciclo de vida de maneira predatória, causando profundas modificações no equilíbrio ecológico.

No Brasil, com o advento da agricultura industrial, na segunda metade da década de 60, implantou-se um modelo através do 1º PND - Plano Nacional de Desenvolvimento, cujo ponto fundamental era o aumento da produtividade através do uso de insumos modernos.

Esse objetivo foi aparentemente atingido, mas trouxe como conseqüências, graves problemas ambientais e sociais, pela degradação de recursos naturais não renováveis, desequilíbrio até destruição do meio explorado, poluição da água, dos solos e aumento do êxodo rural.

Preconizada pelo modelo, a uniformização do espaço rural pelo cultivo de monoculturas em grandes extensões, favoreceram, segundo PASCHOAL<sup>100</sup>, o estabelecimento, a multiplicação e a propagação de pragas, doenças e plantas invasoras, por serem ecossistemas bastante instáveis e simplificados.

Para combater esses organismos e proteger as plantas de seus danos, o agricultor recorreu ao uso de produtos químicos, desestabilizando ainda mais o sistema, pela redução ou extermínio dos inimigos naturais, garantindo o aumento populacional das pragas agrícolas. Deste modo a agricultura indus-

trial tornou as produções totalmente dependentes do uso maciço dos agroquímicos.

O solo como base da agricultura, vem sendo constantemente poluído por estes produtos. Esta contaminação pode ocorrer diretamente pela aplicação de agroquímicos para controle de pragas de solo e indiretamente, quando grande parte do produto aplicado na superfície das plantas atinge o solo.

Estes resíduos químicos, uma vez presentes no solo, podem deslocar-se horizontal ou verticalmente, por processos de erosão ou lixiviação respectivamente, atingindo e comprometendo o meio aquático.

Infelizmente os dados ecotoxicológicos existentes são poucos e resultam de estudos internacionais efetuados em condições ambientais diferentes da nossa, justificando portanto a execução desta pesquisa que tem como objetivo verificar o deslocamento vertical do Endosulfan em Latossolo Vermelho Escuro, textura média em diferentes tempos e concentrações, através de experimento laboratorial.

O Agroquímico escolhido para este estudo foi Thiodan CE cujo componente ativo é o Endosulfan. A preferência é fundamentada pelo fato do Endosulfan ser um produto largamente utilizado no Paraná pela sua eficiência, ampla ação e baixa toxicidade aos inimigos naturais, tendo sido inclusive proibido em todo território nacional (Port. nº 329, M.A., 03-09-85 - Apêndice 1) e posteriormente liberado (Port. nº 95, M.A., 23-11-85, Apêndice 2) em caráter emergencial para as culturas de algodão, soja, café e cacau, por não existir produto substituto de igual eficiência.

Em detrimento a suas qualidades, o Endosulfan possui um alto potencial de risco à vida aquática devido a sua elevada toxicidade para peixes.

Para realização deste estudo, optou-se pela unidade Latossolo Vermelho Escuro, uma vez que dos solos existentes no Estado, os latossolos ocupam cerca de 30% do território paranaense. Por se encontrarem quase que totalmente cultivados são considerados da mais alta importância, sendo base de culturas que exigem alta tecnologia e demandam elevada quantidade de agroquímicos.

O elevado aproveitamento dos latossolos resulta fundamentalmente das ótimas propriedades físicas, aliadas às condições de relevo bastante favoráveis.

Os Latossolos Vermelho Escuro tem ocorrência expressiva no 2º Planalto do Estado apresentando textura média quando originadas de materiais arenosos derivados das formações Furnas e Itararé, condição esta, adequada para se investigar o deslocamento vertical de agroquímicos no solo.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 HISTÓRICO

O uso de produtos químicos para controle de insetos vem de longa data. FLETCHER<sup>37</sup> cita o poeta grego Homero que, cerca de 1000 a.C. referiu-se a um preventivo de pragas a base de enxofre. SHEPARD<sup>111</sup> comenta que Cato, 200 a.C, aconselhava a ebulição de uma mistura de betumem e enxofre onde a fumaça exalada penetraria através das folhagens e eliminaria os insetos.

No campo médico, helébora foi usado pelos Romanos para tentar o controle de piolho (FLETCHER<sup>37</sup>) e Hipócrates (460 - 355 a.C.) refere-se a prática de fumigação queimando várias resinas e gomas (GUNTHER & JEPPSON<sup>52</sup>).

Plinius (24-79 d.C.) em Historia Naturalis, livro 17 e 18, 77 d.C., forneceu uma série de medidas para controle do ataque de fungos de cereais e advogou o uso do arsênico como inseticida (GUNTHER & JEPPSON<sup>52</sup>; MARTIN<sup>81</sup>).

Os chineses, por volta de 900 d.C. empregavam diversos compostos de arsênico contra os insetos (MARICONI<sup>78</sup>; SHEPARD<sup>111</sup>).

Em 1500 d.C. Leonardo da Vinci fez tentativas no sentido de incorporar o arsênico à seiva das plantas à semelhança de um remédio que circula no sangue (MARICONI<sup>78</sup>).

No século XVI, iniciou-se pelos chineses o uso entomológico do arsênico em ampla escala (GUNTHER & JEPPSON<sup>52</sup>).

SHEPARD<sup>111</sup> escreveu que o arsênico foi utilizado no Ocidente, como inseticida, muito antes de 1669, quando a primeira anotação disponível refere-se ao uso de uma mistura de arsênico branco com mel como isca de formiga.

O mesmo autor comentou que em 1559 o fumo foi trazido da América para Espanha e Portugal, onde era cultivado pelos índios. Já, em 1690, o fumo era usado na Europa em infusões na água para matar insetos sugadores. GUNTHER & JEPPSON (52) contam que infusões de tabaco cru eram usadas na França cerca de 300 anos atrás, para controle de percevejo de pera.

Em 1763 usou-se a nicotina do chá de fumo para destruição de afídios e a mesma utilizada como fumegante foi referida em 1829 por Joshua Major (METCALF<sup>90</sup>; SHEPARD<sup>111</sup>).

O fumigante HCN foi descoberto em 1782, mas não foi usado como tal, até 1880 (GUNTHER & JEPPSON<sup>52</sup>).

SHEPARD<sup>111</sup> conta que John Robertson em 1821 relatou para a Sociedade Horticultural de Londres, que o enxofre era um tratamento específico para o Míldio.

No início de 1800, um armênio descobriu que certas tribos caucasianas usavam pó de flores de uma planta, para piolho e pulga e, em 1828, este produto foi denominado "Pyrethrum" (FLETCHER<sup>37</sup>).

O uso comercial do Piretro provavelmente originou-se na Pérsia, e em 1840, espécies de *Chrysanthemum cinerariaefolium* foram produzidas em Dalmatia, substituindo então as espécies Persas (McLAUGHLIN<sup>85</sup>).

Também a partir de 1840, o Fluoreto de Sódio tem sido conhecido como altamente tóxico para insetos como baratas, centopéias, formigas e térmitas (FLETCHER<sup>37</sup>).

Segundo FLETCHER<sup>37</sup>, o princípio ativo Rotenona foi encontrado em 1848 por T. Oxley, que sugeriu que o veneno extraído através das raízes de uma leguminosa (*Derris eloptica*) poderia ser um bom inseticida. A Rotenona mostrou-se presente em outras plantas como *Lanohocarpus* da América do Sul e *Tephrosia* do Leste da África.

O primeiro inseticida sintético foi o inorgânico, conhecido como Verde Paris. É um cristal composto de acetato de arseniato de cobre, introduzido nos E.U.A. em 1867, para controlar a invasão das culturas de batata no Mississippi pelo besouro Colorado. A utilização do Verde Paris é considerado um marco miliário, pois deu razão ao primeiro uso geral de inseticida. Desde esta primeira tentativa o desenvolvimento do controle químico de insetos pragas expandiu (FLETCHER<sup>37</sup>; GUNTHER & JEPSON<sup>52</sup>; MARTIN<sup>81</sup>; METCALF<sup>90</sup>; ONG<sup>98</sup>).

Em 1882 Millardet descobriu o valor fungicida da mistura sulfato de cobre mais cal, conhecido como BORDEAUX (calda bordaleza), e foi utilizada para controle do míldio (MARTIN<sup>81</sup>; METCALF<sup>90</sup>).

No ano de 1896, foi introduzido nos E.U.A. o ácido hidrociânico e o método de fumigação em tendas (expurgo) (MARTIN<sup>81</sup>).

O primeiro inseticida orgânico sintético foi o dinitro - 2 - cresilato, comercializado na Alemanha em 1892 (FLETCHER<sup>37</sup>; METCALF<sup>90</sup>). Neste mesmo ano, o Verde Paris foi substituído pelo arseniato de chumbo (MARTIN<sup>81</sup>).

Um dos primeiros inseticidas orgânicos amplamente usados foi o Letano, comercializado em 1932 para controle de insetos domésticos (FLETCHER<sup>37</sup>).

A Segunda Guerra Mundial estimulou o desenvolvimento da fabricação de inseticidas orgânicos em laboratórios, para

aumento de produção de alimentos com pouca mão-de-obra e controle de vetores nas regiões de guerra (FLETCHER<sup>37</sup>).

Com relação aos compostos organofosforados, sabe-se que os primeiros compostos foram produzidos em 1943 pelo Dr. Gergard Schrader, dos laboratórios da Companhia Bayer, e foram introduzidos no mercado dos inseticidas em 1946 (GUNTHER & JEPSON<sup>52</sup>; FLETCHER<sup>37</sup>).

Uma verdadeira revolução do controle de pragas por dutos químicos aconteceu com o surgimento do produto DDT, sintetizado em 1874 por um químico germânico chamado Dr. O. Zeidler. Como não foi observado nenhum uso aparente, o composto foi colocado numa garrafa lacrada, permanecendo intocável no laboratório até 1939, quando suas propriedades inseticidas foram descobertas pelo Dr. Paul Müller, técnico dos laboratórios da Jr. Geigy na Suíça (FLETCHER<sup>37</sup>; GUNTHER & JEPSON<sup>52</sup>).

Este passo no controle epidêmico conferiu ao pesquisador o Prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina, em 1948 (PASCHOAL<sup>99</sup>).

Em fins de 1943, o Instituto Biológico de São Paulo recebeu as primeiras amostras de DDT, com o nome comercial de Gesarol (MARICONI<sup>78</sup>).

Concomitantemente com o DDT, o princípio ativo organoclorado BHC foi preparado primeiramente por FARADAY em 1825, mas suas propriedades inseticidas foram descobertas em 1940, quando Britânicos da I.C.I. e franceses independentes o desenvolveram (FLETCHER<sup>37</sup>).

Dos organoclorados, os ciclodienos são os inseticidas mais importantes do grupo. São hidrocarbonetos cíclicos manufaturados através do hexaclorociclopentadieno pela reação de Diels-Alder (JAGER<sup>64</sup>). Em honra, a K. Alder e O. Diels, dois

dos produtos mais importantes dos ciclodienos tem os nomes de Aldrin e Dieldrin (FLETCHER<sup>37</sup>).

O Clordane foi o primeiro da série de compostos produzidos através da reação de Diels-Alder. Foi descoberto em 1944 pelo Dr. Julius Hyman, da Velsicol Chemical Corporation e suas propriedades inseticidas foram descritas primeiramente em 1945 por Kearns, Ingle e Metcalf (KEARNS *et alii*<sup>68</sup>; STETTER<sup>115</sup>).

Apesar dos tremendos benefícios conferidos à saúde humana pelo controle de insetos vetores de doenças do homem, os ciclodienos, em comum com a maioria dos inseticidas organoclorados, são moléculas lipofílicas, muito persistentes os quais não são prontamente biodegradáveis e tendem a acumular-se no ambiente (CREMLYN<sup>21</sup>).

Interessada em descobrir cadeias análogas do clordane, a Hoechst Aktiengesellschaft, através de FRENSCH & GOEBEL<sup>39,40</sup> sintetizou o Endosulfan. Seus efeitos inseticidas foram descobertos por FRENSCH *et alii*<sup>41</sup>, e, em 1956, FINKENBRINK\* citado por HÜNTTENBACH<sup>63</sup>, descreveu as propriedades inseticidas do Endosulfan, reconhecendo a sua alta eficácia contra pragas de maçã e pera, sendo introduzido naquele ano para uso pela Hoechst como HOE 2671 e comercializado com a marca THIODAN desde 1957 (BROOKS<sup>17</sup> e HÜTTENBACH<sup>63</sup>).

O ingrediente ativo Endosulfan é um inseticida e acaricida registrado na Divisão de Produtos Fitossanitários do Ministério da Agricultura sob o nº 7320 nas seguintes formulações: Thiodan 500 BR, Thiodan CE, "Thiodan Técnico" e Malix PM, todos

\*FINKENBRINK, W. Über Thiodan, ein neues synthetisches Insektizid. Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig), 8, 183, 1956.



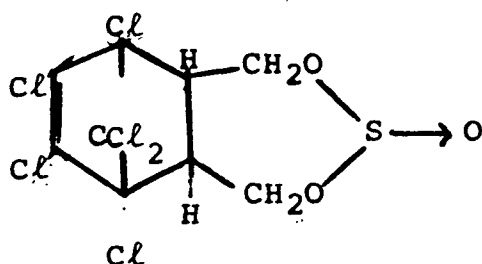
fabricados pela Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica S.A. (BRASIL. Ministério da Agricultura<sup>16</sup>).

Na presente pesquisa utilizou-se a marca comercial Thiodan CE, registro nº 10487.

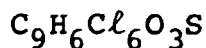
**a) Designação química:**

sulfito de 1, 2, 3, 4, 7, 7 - hexacloro-biciclo  
(2,2,1)-2- hepteno - 5, 6 - bis - oximetileno

**b) Fórmula estrutural:**



**c) Fórmula bruta:**

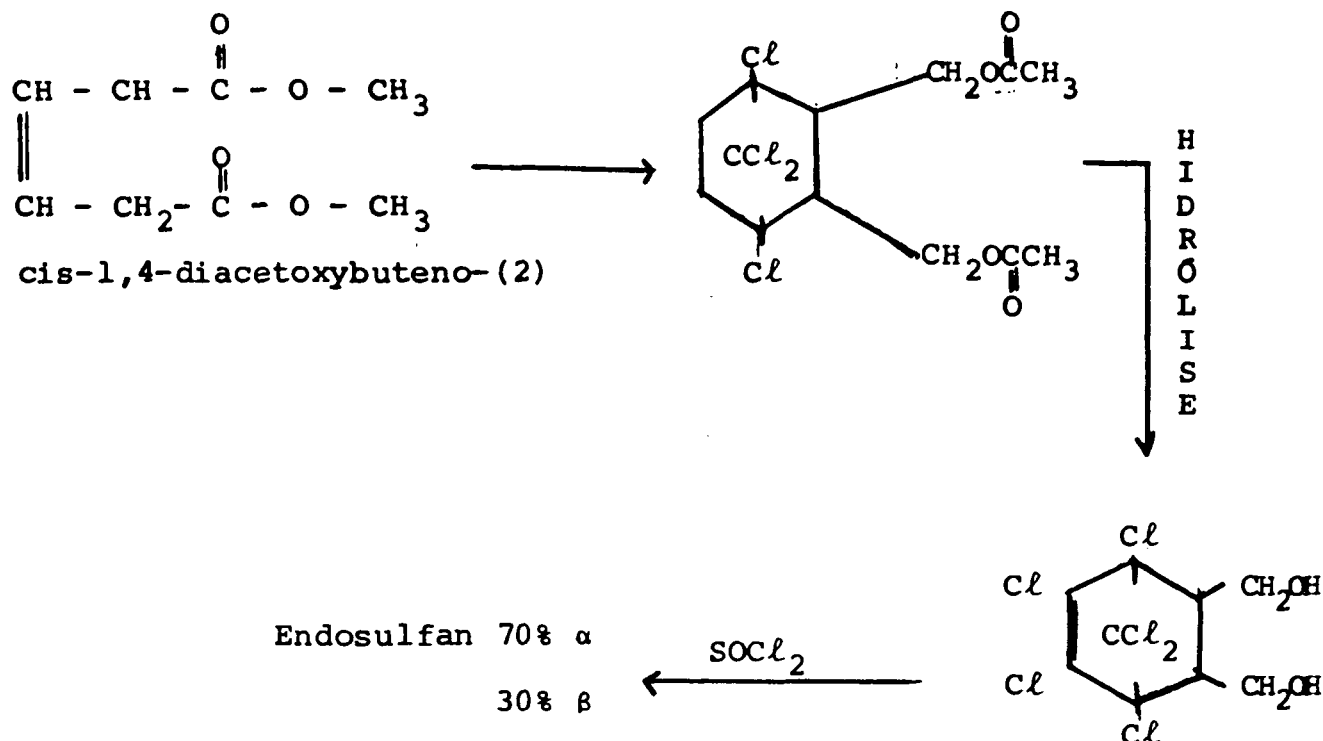
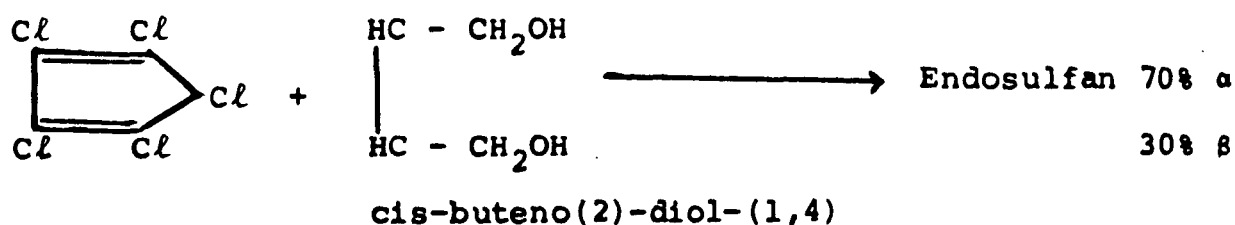


**d) Massa molecular:**

A massa molecular do Endosulfan é de 406,7.

**e) Síntese do Endosulfan técnico**

O Endosulfan é sintetizado pela síntese do dieno do hexacloropentadieno e cis-buteno (2) - diol - (1,4) ou pela hidrólise do Endosulfandiol diacetato, formando endosulfandiol que reage com cloreto de tianina. O resultado é uma mistura constante de isômeros contendo aproximadamente 70% de  $\alpha$ -endosulfan e 30% de  $\beta$ -endosulfan (GOEBEL<sup>43</sup>). Os isômeros diferem entre si pela posição do grupo sulfito (STETTER<sup>115</sup>).



#### f) Propriedades físico-químicas

##### - Endosulfan quimicamente puro

São cristais incolores quase sem cheiro, com ponto de ebulição do  $\alpha$ -endosulfan de 109°C e do  $\beta$ -endosulfan de 213°C. Pressão de vapor a 80°C é de  $9 \cdot 10^{-3}$  mmHg. Peso específico de 1,745. Insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos (GOEBEL<sup>43</sup>).

##### - Endosulfan técnico

O material com grau técnico é um sólido acastanhado com cheiro de dióxido de enxofre, ponto de ebu-

lição 70-100°C, pressão de vapor  $1 \times 10^{-5}$  mmHg a 25°C, ponto de ebulição do isômero  $\alpha$  é de 108°C e isômero  $\beta$  é de 206°C. Praticamente insolúvel em água e moderadamente solúvel em muitos solventes orgânicos. É estável na luz solar, instável em meio alcalino. Ambos os isômeros são lentamente oxidados no ar e em sistemas biológicos. São rapidamente oxidados por peróxidos ou permanganatos para sulfato de Endosulfan (ponto de ebulição 181°C). Em meio ácido os isômeros hidrolizam para formar endosulfandiolo (ponto de ebulição 203°C) (METCALF<sup>90</sup>; WORTHING<sup>128</sup>).

#### - Produto comercial

O Thiodan CE contém 350 g do ingrediente ativo Endosulfan por litro e 650 g de ingredientes inertes e/ou adjuvantes. O litro adquirido para elaboração deste estudo foi submetido ao teste de formulação em laboratório da TECPAR (Apêndice 3) e constatou-se a presença de 342 g de Endosulfan. Quanto ao prazo de validade, quando mantido em sua embalagem original, fechada e armazenada em local fresco seco e ventilado, o produto não se degrada conservando suas propriedades físicas e biológicas por tempo indeterminado. Não é corrosivo e é incompatível com arseniato de cálcio (HOECHST<sup>60</sup>).

O Thiodan possui formulação do tipo concentrado emulsionável (CE), densidade  $1,07 \pm 0,01$ , ponto de fulgor  $28^{\circ}\text{C}$  com estabilidade de emulsão não menos que 60% de suspensibilidade (HOECHST<sup>60</sup>).

#### g) Toxicologia

DL<sub>50</sub> oral aguda para ratos (dose letal para 50% dos organismos testados) é de 80-100 mg/kg para o Endosulfan técnico, 76 mg/kg para o  $\alpha$ -isômero; 240 mg/kg para o  $\beta$ -isômero (WORTHING<sup>128</sup>).

Para o Endosulfandiol, a DL<sub>50</sub> oral aguda para ratos é de  $> 15.000$  mg/kg;  $> 15.000$  mg/kg para Endosulfan éter; 1.750 mg/kg para hydroxiendosulfan éter; 165-290 mg/kg para o Endosulfan lactona e 76 mg/kg para o Endosulfan sulfato (KNAUF<sup>71</sup>).

A DL<sub>50</sub> para cães é de 76,7 mg técnico/kg; para patos selvagem é de 205-245 mg/kg; para faisão e de 620-1.000 mg/kg. DL<sub>50</sub> aguda subcutânea para coelhos é de 359 mg/kg. Em dois anos de ensaio alimentar em ratos recebendo 30 mg/kg de dieta não mostraram efeito. Em um ano de ensaio alimentar para cães, o nível que não apresentou efeito foi de 3 mg/kg na dieta. É altamente tóxico para peixes, mas em uso prático, não deve ser danoso para vida selvagem e abelhas (WORTHING<sup>128</sup>). É metabolizado em plantas e mamíferos para o sulfato correspondente o qual é toxicologicamente similar ao Endosulfan técnico. Não acumula em leite, gordura ou músculo (MAIER-BODE<sup>77</sup>).

## h) Classificação química

Atualmente, existe uma controvérsia muito grande entre autores quanto a classificação química do Endosulfan.

Baseado na sua estrutura química, CREMLYN<sup>21</sup> classifica o Endosulfan como éster sulfito cíclico derivado do grupo ciclodieno que por sua vez pertence ao grupo dos hidrocarbonetos clorados. O autor salienta que os ciclodienos são moléculas lipofílicas muito persistentes, as quais não são prontamente biodegradáveis e tendem a acumular-se no ambiente.

STETTER<sup>115</sup> descreve o inseticida e acaricida Endosulfan como hidrocarboneto clorado, mas pesquisas toxicológicas com resultados favoráveis e uma baixa persistência em comparação a outros inseticidas organoclorados tornam o uso do Endosulfan interessante.

O Instituto Biológico em parecer de 03-07-84, solicitado pela Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná, considerou o Endosulfan um clorado orgânico e que por semelhança estrutural está classificado no grupo do Aldrin toxafeno, conforme BENSON<sup>12</sup> e HAYES JR.<sup>59</sup>, mas pondera que o Endosulfan difere do grupo organoclorado por metabolizar-se rapidamente na maioria dos organismos vivos, não sendo cumulativo nem persistente.

BARBERA<sup>9</sup> diferencia também o Endosulfan dos demais derivados ciclodienicos por não ser muito persistente, não se acumular nas gorduras e ser menos tóxico.

GUENZI<sup>50</sup>, considera o Endosulfan como hidrocarboneto

clorado exemplificando-o em conjunto com DDT, DDD, dicofol, lindane, isodrin, isobenzan, toxafeno, heptaclor, etc.

De acordo com EDWARDS<sup>26</sup>, o Endosulfan é um organoclorado, mas não se acumula no solo, tendo uma persistência bastante curta.

O Endosulfan é um éster do ácido sulfuroso com um diol cíclico e difere consideravelmente, quanto as suas características, dos hidrocarbonetos clorados persistentes (ALEMANHA. Departamento Federal del Medio Ambiente<sup>2</sup>).

BROOKS<sup>17</sup> considera o Endosulfan um inseticida do grupo organoclorado ciclodieno, entretanto é um éster sulfito cíclico de um diol, o que o torna biodegradável e toxicologicamente diferente de outra molécula heterocíclica.

MAIER-BODE<sup>77</sup> esclarece em seu estudo, que o Endosulfan-Thiodan, como éster ácido sulfuroso de um diol cíclico, difere marcadamente dos inseticidas hidrocarbonetos clorados do grupo ciclodieno, nas propriedades químicas, efeitos fisiológicos e comportamento na superfície de plantas vivas e em organismo animal, e que não pode ser agrupado com os hidrocarbonetos clorados.

MELNIKOV<sup>87</sup> define o Endosulfan como éster ácido sulfuroso cíclico, produzido a partir do hexaclorociclopentadieno e comenta que apesar de sua toxicidade aguda ser relativamente alta, o Endosulfan tem toxicidade menos crônica para mamíferos que outros compostos que são produzidos pela síntese do dieno.

Com relação a classificação oficial do Endosulfan no Brasil, na portaria nº 13 de 14-03-83 (Apêndice 4) do Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, o Endosulfan está registrado como organoclorado.

Na portaria nº 22 de 22-05-84 (Apêndice 5) do mesmo Ministério e Secretaria supracitado, houve alteração quanto a classificação química do Endosulfan, sendo registrado como inseticida fitossanitário do grupo éster do ácido sulfuroso de um diol cíclico, permanecendo com esta classificação nas portarias subsequentes.

Em 03-09-85, o Ministério da Agricultura através da portaria nº 329 (Apêndice 1) proibiu em todo o território Nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agroquímicos organoclorados, incluindo o ingrediente ativo Endosulfan.

Por ser um produto de eficiência comprovada, possuir baixa toxicidade aos inimigos naturais, portanto recomendável num programa de manejo integrado de pragas, ser um produto de mais baixo custo no controle da broca do café, após a exclusão do uso do BHC; tratar-se de um produto liberado no país de origem e em vários outros; a Fundação Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR posicionou que o Endosulfan deveria ser liberado por tempo determinado, na parte aérea das culturas de algodão, arroz, batata, café, cana, soja, trigo e milho.

A organização das Cooperativas do Estado do Paraná

descreveu o Endosulfan como produto de larga utilização, por sua eficiência e ampla ação, exigindo menor número de aplicações a custos mais reduzidos. Desse modo, concluiu que o Endosulfan somente deve ser retirado do mercado, na medida em que os produtos substitutivos de igual eficiência sejam lançados, dotados porém de menor poder poluente e da necessária viabilidade econômica.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA, em parecer técnico sobre produtos clorados, pondera que a simples presença de uma molécula de cloro em um ingrediente ativo não permite generalizações relacionando-o como poluente e persistente, tal qual acontece com os exemplos de clorados típicos (aldrin, BHC, DDT, etc.), salienta os aspectos da seletividade, etc, e opina que o produto não deve ser incluído nas proibições de uso para o Estado do Paraná, pois fatalmente seria substituído por um produto mais tóxico e mais prejudicial ao meio ambiente, pon-do em risco o sucesso do manejo de pragas de soja. Em 21-11-1985 o Ministério da Agricultura através da Portaria nº 95 (Apêndice 2) resolve autorizar em caráter emergencial, a comercialização da distribuição e o uso dos produtos que contenham componente ativo "Endosulfan" nas culturas de café, cacau, algodão e soja" além de outras disposições, vigorando até hoje.



## 2.2 AGROQUÍMICO E SOLO

O agroquímico torna-se um poluente quando afeta adversamente qualquer organismo inclusive o homem, além do organismo visado. A toxicidade do produto não é específica, existindo um perigo potencial para a saúde, associado à migração destes químicos orgânicos para locais de exposição para humanos e/ou animais (JURY *et alii*<sup>66</sup>; REAY<sup>106</sup>).

Várias questões científicas foram trazidas por FREED & HAQUE<sup>38</sup> quanto ao transporte de agroquímicos no ambiente, além da área tratada: que mecanismos estão envolvidos neste processo de transporte e como devem ser exatamente descritos e quantificados; que quantidade ou proporção do material que tem sido utilizado é deste modo transportado; qual o comportamento do material durante o processo de transporte até o último destino; quais as consequências biológicas; qual a garantia dos métodos analíticos em identificar e medir com exatidão os baixos níveis de resíduos.

Os agroquímicos atingem o solo em grandes quantidades através de aplicações diretas para controle de pragas subterâneas, derivação das pulverizações aéreas, deposição de partículas tóxicas pela precipitação, vento ou poeira e finalmente através da incorporação ao solo de restos de plantas ou animais contendo resíduos de produtos (EDWARDS<sup>26</sup>; PASCHOAL<sup>99</sup>; MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

A presença de produtos organoclorados na água de chuva foi indicada por ABBOTT *et alii*<sup>1</sup>; TARRANT & TATTON<sup>119</sup> e WHEATLEY & HARDMAN<sup>125</sup>.

Quanto às pulverizações aéreas, estima-se que durante as pulverizações nas plantas, mais de 50% da quantidade de

agroquímico aplicado alcança o solo pela derivação do líquido, pelo escorrimento nas superfícies das folhas ou pela queda das mesmas na superfície do solo (KHAN<sup>70</sup>).

Outros dados de aplicação ineficiente e residual dos agroquímicos foram apresentados por BERNARDE<sup>11</sup> onde 10 a 20% dos inseticidas aplicados em polvilhamento e 25 a 50% aplicado em pulverização é depositado nas superfícies das plantas onde pode ser efetivo contra pragas.

Nas melhores condições de aplicação os métodos atuais desperdiçam 50 a 75% do inseticida, tornando-se contaminantes ambientais.

Segundo HURTING<sup>62</sup> vasta literatura estima que as perdas variam de 10 a 70%.

Os agroquímicos presentes no solo podem trazer consequências diretas ao homem através da exposição dos resíduos que permanecem depois da aplicação; consequências indiretas pela distribuição e persistência dos resíduos causando efeitos deletérios na terra, água e reservas de vida selvagem e finalmente podem expor organismos não visados como peixes, pássaros, etc. (THOMAS<sup>120</sup>).

EDWARDS<sup>26</sup> enumerou os possíveis efeitos em organismos vivos no solo contaminado e salientou que estes podem ser ampliados para efeitos gerais dos agroquímicos: podem ser diretamente tóxicos para a vida das plantas e animais do solo; podem afetar estes organismos geneticamente e produzir população resistente para os mesmos; podem trazer efeitos sub-letais que resultam em alterações no comportamento ou trocas na atividade metabólica ou reprodutiva; podem acumular-se no corpo da flora e fauna do solo e transferida para outros organismos.

### 2.2.1 Processos físico-químicos que influem no comportamento e destino dos agroquímicos no solo

A dinâmica dos agroquímicos no solo é muito complexa devido as numerosas interações entre as fases sólida, líquida e gasosa do solo e entre os componentes vivos e inanimados. A definição destas interações é dificultada pela grande variação de propriedades físico-químicas dos diferentes produtos, pela complexidade da superfície coloidal e pela composição variável da solução do solo (GREEN<sup>47</sup>).

2.2.1.1 Adsorção - A adsorção direta ou indiretamente, influencia a magnitude do efeito de outros processos e interações que ocorrem entre agroquímico e a fase sólida no meio ambiente solo (KHAN<sup>70</sup>).

O equilíbrio entre a quantidade de agroquímico adsorvido e a quantidade dissolvida na solução do solo varia com as características do solo e as características dos produtos (EDWARDS<sup>26</sup>).

#### - Características do solo

Em geral, inseticidas são retidos mais tempo em solos com maior conteúdo de argila e naqueles com matéria orgânica quando comparados com solos arenosos e siltosos (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>; EDWARDS<sup>26</sup>; HAYES JR.<sup>59</sup>; KHAN<sup>70</sup>; LICHTENSTEIN<sup>72</sup>; LICHTENSTEIN & SCHULZ<sup>73</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

Este fato é explicado pela alta capacidade de troca catiônica e grande área de superfície de adsorção encontradas na fração argila e na fração orgânica do solo (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

A fração argila é composta de minerais de argila cristalinos e óxidos e hidróxidos amorfos e cristalinos de sílica, ferro e alumínio (KHAN<sup>70</sup>).

Segundo WEBER & WEED<sup>123</sup>) estão presentes nos solos dois tipos básicos de minerais de argila: argilas de expansão (2:1), que incluem a montmorilonita, vermiculita e illita e as argilas sem expansão (1:1) que incluem a caulinita. As argilas do tipo 2:1 possuem maior área de superfície específica e capacidade de troca catiônica do que as do tipo 1:1. No caso, os agroquímicos são adsorvidos em ambas as superfícies interna e externa na argila 2:1 e somente na superfície externa nos minerais de argila 1:1.

Na montmorilonita e vermiculita é grande a capacidade para adsorção devido às forças coulombicas e por possuírem grande área superficial, ocorre adsorção devido à força de Van der Waals.

GREEN<sup>47</sup> considera a função das argilas nas interações agroquímico-argila-água sob dois aspectos, a saber:

- a) adsorção/desorção dos agroquímicos na interface argila/água, que é um processo físico-químico que controla a quantidade do mesmo na solução do solo, determina sua atividade biológica, sua mobilidade na água do solo e sua volatilidade;
- b) as reações de superfície entre agroquímicos e argila devem catalizar a decomposição ou proteger o agroquímico do ataque microbiano.

Os óxidos e hidróxidos possuem carga dependente do pH, exibindo propriedades de cargas positivas em pH baixo (GREEN<sup>47</sup>). Estes constituintes de acordo com BAILEY & WHITE<sup>7</sup> podem contri-

buir significativamente na capacidade de adsorção da fração coloidal de certos solos.

A fração orgânica do solo, por possuir a maior capacidade de troca catiônica de todos os constituintes do solo, possui alto potencial de capacidade de adsorção tanto para os agroquímicos que atuam como cátions, como para aqueles que podem ser adsorvidos por adsorção física.

Conforme WEBER & WEED<sup>123</sup> e MARTIN & HAIDER<sup>82</sup> a porção ativa da matéria orgânica do solo é formada de vários ácidos húmicos e ácidos fúlvicos e pequenas quantidades de radicais livres. Os ácidos húmicos são os constituintes mais abundantes do humus, variando em solubilidade em água e nos tipos de grupos funcionais presentes.

Acredita-se que os ácidos húmicos, principalmente dos grupos carboxil, amino, hidroxil fenólicos e hidroxil alcóolicos tenham um grande efeito na adsorção de cátions e anions dos agroquímicos (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>; WEBER & WEED<sup>123</sup>; WEED & WEBER<sup>124</sup>).

A capacidade de troca catiônica e área de superfície da matéria orgânica, minerais de argila e dos óxidos e hidróxidos é mostrado na Tabela 1, conforme BAILEY & WHITE<sup>7</sup>.

A presença de complexos argila-matéria orgânica nos solos minerais deve ser considerada na avaliação da importância dos colóides do solo na adsorção dos agroquímicos (KHAN<sup>70</sup>).

WALKER & CRAWFORD\* citado por KHAN<sup>70</sup>, observaram que quando o conteúdo de matéria orgânica é maior de 6%, ambas as superfícies mineral e orgânica estão envolvidas na adsorção,

\* WALKER, A. & CRAWFORD, D.V. Isotopes and radiation in soil-organic matter studies. Vienna, I.A.E.A., 1968. p. 91-105.

TABELA 1. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA E ÁREA SUPERFICIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUIN-  
TES DO SOLO

Constituinte do solo	Propriedades físicas	
	CTC meq/100 g	Área superficial m <sup>2</sup> /g
Matéria orgânica	200 a 400	500 a 800
Vermiculita	100 a 150	600 a 800
Montmorilonita	80 a 150	600 a 800
Vermiculita dioctaedral	10 a 150	50 a 800
Ilita	10 a 40	65 a 100
Clorita	10 a 40	25 a 40
Caolinita	3 a 15	7 a 30
Óxido e hidróxidos	2 a 6	100 a 800

Fonte: BAILEY & WHITE<sup>7</sup>

entretanto, altos conteúdos de matéria orgânica a adsorção ocorrerá principalmente nas superfícies orgânicas.

BOWMAN *et alii*<sup>13</sup> observaram que a degradação, lixiviação e volatilização de hidrocarbonetos clorados incluindo o Endosulfan, foram menores em solos contendo alto conteúdo de matéria orgânica quando comparado com solos contendo baixo conteúdo.

A umidade também influi na adsorção do agroquímico no solo, afeta o movimento do produto por difusão ou lixiviação, permite hidrólise não enzimática, permite atividade e crescimento de microorganismos do solo responsáveis por um número amplo de trocas bioquímicas e afeta a disponibilidade do tóxico adsorvido (EDWARDS<sup>26</sup>; HAYES JR.<sup>59</sup>; KHAN<sup>70</sup>).

Como as moléculas de água são polares, quando adiciona-se mais água no complexo solo - agroquímico, as moléculas de água começam a competir com as moléculas do composto nos locais de adsorção dos colóides do solo, forçando mais o agroquímico para a solução (McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>). Portanto, os autores supõem que o agroquímico seja mais adsorvido em solos secos do que úmidos.

HARRIS & MAZUREK<sup>55</sup>, concluíram que a adsorção dos produtos é igual em solos minerais e orgânicos, quando secos, mas é diferente quando molhados, ocorrendo desprendimento do agroquímico adsorvido apenas nos solos minerais. Concluíram também, que basicamente, nem todos os inseticidas são afetados da mesma maneira pela umidade do solo, podendo uns serem mais fortemente adsorvidos do que outros.

HARRIS<sup>54</sup> avaliou a atividade de cinco inseticidas em diferentes tipos de solo, secos e úmidos e concluiu que a

presença de umidade resultou na ativação de todos os inseticidas em solos minerais, mas não em solos orgânicos onde permaneceram adsorvidos nas partículas de solo.

A temperatura do solo tem um efeito na taxa de perda do inseticida. A velocidade dos processos de degradação química, decomposição microbiológica e a volatilização aumentam com o aumento da temperatura, ocorrendo então as perdas do agroquímico (EDWARDS<sup>26</sup>, LICHTENSTEIN<sup>72</sup>). Os processos de adsorção são exotérmicos, enquanto os de desorção são endotérmicos por natureza. Portanto, um aumento na temperatura deve reduzir a adsorção em favor do processo de desorção (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

Segundo McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, quando são formadas ligações iônicas ou de hidrogênio, calor é desprendido. Assim, quando a temperatura do solo aumenta, a entrada de calor pode quebrar algumas dessas ligações e causar a desorção de algumas moléculas de agroquímico.

A temperatura exerce influência indireta na adsorção através de seu efeito na solubilidade e na pressão de vapor do agroquímico (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

O destino dos agroquímicos no solo varia com as diferenças de pH, principalmente pela sua influência no fenômeno de adsorção e desorção (McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

A concentração de íon hidrogênio afeta a estabilidade dos minerais de argila, a capacidade de troca de íons e a degradação química e microbiana (EDWARDS<sup>26</sup>; KAUFMAN<sup>67</sup>).

Conforme McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, num grupo de solos similares que diferem principalmente na sua acidez ou alcalinidade, a adsorção do agroquímico é geralmente mais alta nos solos mais ácidos. Os colóides do solo possuem cargas negativas,



sendo um ambiente para troca de cátions. Aumentos leves na acidez do solo, podem converter agroquímicos aniônicos para moléculas apolares ou para catiônicos, aumentando consideravelmente sua adsorção. Entretanto, os autores alertam que em solos extremamente ácidos, muitos locais de troca de cátions estão ocupados por hidrogênio e a adsorção do agroquímico é muito lenta pela falta de locais negativos.

De acordo com BAILEY & WHITE<sup>7</sup> o tamanho e distribuição dos poros determinam a estrutura do solo que por sua vez afeta o movimento de água no solo. Este processo deve influenciar o equilíbrio entre o agroquímico na solução e aqueles adsorvidos nos colóides do solo.

Ainda, a cor do solo superficial afeta a temperatura das primeiras camadas. Solos escuros possuem temperatura mais elevada que solos de cor mais clara (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

#### **- Características do agroquímico**

De acordo com BAILEY & WHITE<sup>8</sup>, a adsorção e desorção dos agroquímicos pelos colóides do solo são afetadas pelo caráter químico, pela forma e configuração do mesmo, pela sua acidez ou basicidade, pela sua solubilidade em água, pela distribuição de cargas nos cátions, pelo tamanho molecular e polarizabilidade.

Quatro fatores estruturais que determinam o caráter químico da molécula do agroquímico e influencia sua adsorção pelos colóides dos solos são citados:

- natureza do grupo funcional;

- natureza dos grupos de substituição que deve alterar o comportamento dos grupos funcionais;
- posição dos grupos de substituição com respeito aos grupos funcionais que devem intensificar ou impedir a ligação intramolecular; posição dos substitutos deve permitir coordenação com íons metal de transição;
- presença e magnitude da insaturação na molécula que afeta o balanço líofílico - lífóbico.

Segundo KHAN<sup>70</sup> as características de cargas do agroquímico são provavelmente a mais importante propriedade que governa sua adsorção. Compostos não iônicos ou neutros comportam-se diferentemente dos catiônicos, básicos ou aniônicos. Agroquímicos neutros podem ser sujeitos a "polarização temporária" na presença de campos elétricos, o qual contribui para adsorção nas superfícies carregadas.

A relação solubilidade de um agroquímico com o grau de adsorção é geralmente inversa (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

A formulação do agroquímico influi na adsorção do mesmo no solo. McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> relatam que formulações granulares são geralmente mais persistentes no solo, enquanto que pó molhável e formulações em pó são freqüentemente menos persistentes que emulsões.

Enfim, quando comparadas diferenças na adsorção de vários agroquímicos no mesmo tipo de solo e sob condições ambientais similares, a importância da natureza da formulação e seu efeito no comportamento desses compostos devem ser considerados (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

## - Mecanismo de adsorção

Muitos mecanismos têm sido propostos para a adsorção dos agroquímicos pelos constituintes do solo. Segundo KHAN<sup>70</sup>, dois ou mais mecanismos devem ocorrer simultaneamente, dependendo da natureza do produto e da superfície de adsorção.

De acordo com BAILEY & WHITE<sup>8</sup>, há quatro tipos de adsorção: adsorção física, adsorção química, pontes de hidrogênio e coordenação.

### 1. Adsorção física ou força de van der Waals

Opera em toda relação adsorvente/adsorvido (ADAMSON\* citado por WEED & WEBER<sup>124</sup>). Envolve a adsorção de moléculas não iônicas, não polares ou parte de moléculas. A Força de van der Waals ocorre devido a interações dipolo - dipolo, interações dipolo - dipolo induzidas, interações dipolo induzida - dipolo induzida, interações ion-dipolo (BAILEY & WHITE<sup>8</sup>).

Segundo BAILEY & WHITE<sup>7</sup>, a adsorção física resulta em ligações fracas, de curto alcance mas GREEN<sup>47</sup> salienta que a natureza aditiva da força de van der Waals entre átomos do adsorvido e adsorvente resulta em atração considerável para grandes moléculas.

### 2. Adsorção química

A adsorção química ocorre devido às forças coulombicas e provém da formação de ligações fortes entre adsorvente e adsorvido (BAILEY & WHITE<sup>7</sup>).

\* ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. New York, Interscience, 1960. s.p.

De acordo com BAILEY & WHITE<sup>8</sup>, a adsorção química ocorre pelos seguintes mecanismos:

. Troca de íon:

Adsorção por troca de íon ocorre para aqueles agroquímicos que são cátions ou tornam-se carregados positivamente por protonação (KHAN<sup>70</sup>).

. Protonação

A protonação ocorre na superfície da sílica ou superfície coloidal pela reação da base com o íon hidrogênio no local trocável. Na fase solução, a protonação ocorre com subsequente adsorção na molécula orgânica, via troca de íon. Em sistemas tendo água de hidratação, a protonação ocorre por reação com prótons dissociados da água residual presente na superfície ou em coordenação com o cátion trocável. A protonação é um importante mecanismo de adsorção para agroquímicos de caráter químico básico (BAILEY & WHITE<sup>8</sup>).

### 3. Pontes de hidrogênio

BAILEY & WHITE<sup>8</sup> encontraram dificuldades em classificar pontes de hidrogênio como adsorção física ou química. Segundo GREEN<sup>47</sup>, a ponte de hidrogênio é um tipo especial de interação dipolo - dipolo, na qual os átomos de hidrogênio servem como uma ponte entre dois átomos eletronegativos, um preso por ligação covalente e o outro por forças eletrostáticas. A ponte de hidrogênio parece ser o mecanismo mais importante para adsorção de moléculas orgânicas não iônicas polares nos minerais de argila.

#### 4. Coordenação

Segundo BAILEY & WHITE<sup>8</sup>, compostos de coordenação ou complexos de metais são compostos que contêm um átomo ou íon central. Geralmente é um metal rodeado por um grupo de íons ou moléculas. O complexo é formado pela doação de um par de elétrons pelo ligante e a aceitação pelo metal. O número de ligantes que pode ser agrupado em torno de um íon particular, isto é, número de coordenação, é função do metal particular e da configuração do ligante.

Conforme WEED & WEBER<sup>124</sup>, a água de hidratação atua como um ligante e pode ser substituída pela molécula do agroquímico.

Outros autores referem-se a outras formas de adsorção:

##### 1. Ligações hidrofóbicas

De acordo com WEED & WEBER<sup>124</sup> e KHAN<sup>70</sup>, a adsorção no sistema solo implica que as moléculas de água estarão sempre presentes para competir com moléculas orgânicas não iônicas nas superfícies de adsorção. Entretanto, muitas superfícies da matéria orgânica do solo são hidrofóbicas. Assim, agroquímicos não polares ou compostos cujas moléculas freqüentemente tem regiões não polares, de tamanho significativo em proporção às regiões polares são provavelmente adsorvidas nestas regiões hidrofóbicas não competindo com as moléculas de água.

Segundo KHAN<sup>70</sup>, esta ligação deve ser responsável pela forte adsorção na matéria orgânica de muitos agroquímicos organoclorados e também justifica a relativa independência da adsorção de agroquímico e umidade, em solos com alto conteúdo de matéria orgânica.

## 2. Reações envolvendo radicais livres

Os radicais orgânicos livres e estáveis, isto é, moléculas contendo número ímpar de elétrons, tem ocorrido em concentrações relativamente altas na matéria orgânica do solo (STEELINK & TOLLIN\* citado por WEED & WEBER<sup>124</sup>).

Segundo STEVENSON<sup>117</sup>, ainda não é conhecida a extensão em que estes radicais servem de locais de reação para agroquímicos, mas o potencial para ligações de agroquímicos catiônicos inclusive os protonados, parece ser significativo.

2.2.1.2 Absorção dos agroquímicos pelas plantas - De acordo com MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, os fatores do solo que influem na menor adsorção, maior lixiviação e maior degradação microbiana, também resultam em maior disponibilidade para adsorção pelas plantas e maior efetividade do agroquímico. O agroquímico absorvido deve ser degradado na planta ou removido quando a cultura é colhida. Esta forma de remoção normalmente não tem significância na redução dos resíduos do solo.

O mecanismo de absorção de inseticidas, fungicidas e fumigantes do solo pelas plantas é discutido por NASH<sup>97</sup>.

STEWART & CAIRNS<sup>118</sup> pesquisaram a absorção do Endosulfan pelo tubérculo da batata através dos resíduos do produto diretamente no solo e através de aplicação foliar. O Endosulfan, foi incorporado ao solo numa dosagem de 6,7 kg/ha em 1971. Na mesma época encontraram-se resíduos de endosulfan sulfato de 0,3 ppm, 0,06 ppm de  $\beta$ -endosulfan e

\* STEELINK, C. & TOLLIN, G. Free radicals in soil. In: McLAREN, D.D. & PETERSON, G.H. Soil biochemistry. New York, Marcel Dekker, 1967. p. 147-69.

0,01 ppm de  $\alpha$ -endosulfan na pele do tubérculo e 0,03 ppm de Endosulfan sulfato na polpa do mesmo. Parece provável para os autores de que o Endosulfan sulfato na pele dos tubérculos surgiu da conversão dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  dos tecidos.

Resíduos de Endosulfan no tubérculo resultante de 8 aplicações foliares em 1971 e 1972 foram pequenos, consistindo de Endosulfan sulfato na pele e polpa na concentração de 0,01 ppm. Estes resíduos devem ser devido a translocação das folhas ou contaminação pelo solo durante a colheita.

2.2.1.3 Lixiviação - Lixiviação refere-se ao movimento vertical de um agroquímico orgânico como um constituinte dissolvido na fase solução (JURI *et alii*<sup>66</sup>). O agroquímico deve estar associado com a água como solução, suspensão ou emulsão (KHAN<sup>70</sup>).

O movimento de resíduos de agroquímico por lixiviação através do solo afeta intensamente o meio ambiente por possibilidade de alcançar o lençol freático e contaminar a água subterrânea com possíveis consequências para o homem e a vida selvagem (HAMAKER<sup>53</sup>; THOMAS<sup>120</sup>).

O comportamento de lixiviação do químico através do solo depende da adsorção do solo, dispersão e difusão hidrodinâmica, concentração do químico na fase líquida, dinâmica de adsorção e evapotranspiração (HAMAKER<sup>53</sup>; JURI *et alii*<sup>66</sup>).

Ainda, o grau de lixiviação de um inseticida através do solo é também correlacionado com sua solubilidade em água: dentro de limites, agroquímicos altamente ou moderadamente solúveis em água são lixiviados mais rapidamente do que os produtos menos solúveis (EDWARDS<sup>26</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

Conforme BAILEY & WHITE<sup>7</sup>, a solubilidade dos agroquímicos depende da temperatura, assim quando esta aumenta, maior quantidade de produto dissolve-se na solução do solo, e maior a lixiviação do mesmo, conclui EDWARDS<sup>26</sup>.

Para HAMAKER<sup>53</sup> a lixiviação é um fenômeno complexo com pelo menos quatro elementos: a adsorção do solo a qual determina o modelo fundamental; fluxo de poros e difusão o qual produz a dispersão do químico; dinâmica de adsorção que introduz um fator de histerese; infiltração de água e evaporação, que determina a quantidade atual do movimento da água e conseqüentemente, a quantidade do movimento químico.

A distribuição vertical dos resíduos de Endosulfan foi avaliada por RAO & MURTY<sup>105</sup> através da amostragem das primeiras sete polegadas (17,78 cm) do solo, 100 dias após a aplicação do produto. O estudo indicou que 95% de Endosulfan, inclusive Endosulfan sulfato, estava presente na superfície até três polegadas com precipitação de 620 mm no período. Na profundidade de 3 a 4 polegadas, traços de  $\alpha$ -endosulfan e  $\beta$ -endosulfan estavam presentes. Abaixo de 4 polegadas de profundidade não houve penetração do Endosulfan ou seus metabólitos.

RAO & MURTY<sup>105</sup> salientam que problemas específicos nas técnicas de amostragem para distribuição de agroquímicos no solo variam com o tempo e profundidade.

WEATLEY & HARDMAN\* citado por RAO & MURTY<sup>105</sup> demonstram que erros analíticos causados por amostragem em diferença de profundidade de 1 cm são muito significantes.

\* WHEATLEY, G.A. & HARDMAN, J.A. Ann. Appl. Biol., 11: 817, 1960.



2.2.1.4 Movimentos na superfície do solo - BAILEY & WHITE<sup>7</sup> concluíram que quando a água movimenta-se lateralmente sob uma superfície de solo em declive, os resíduos de agroquímicos podem ser desorvidos e removidos com a água de escoamento superficial. EDWARDS<sup>26</sup> diz que maiores quantidades de produto são removidos pelo fluxo de água na superfície em períodos de precipitação intensa.

Os agroquímicos se associam intimamente com as partículas de solo por adsorção, e, estas atuam como meio de transporte quando movidos pela água ou ar, isto é, erosão hídrica ou eólica, respectivamente (KHAN<sup>70</sup>). O autor afirma que os agroquímicos removidos pela erosão são aqueles não móveis e a quantidade removida depende da quantidade adsorvida nas partículas de solo transportadas.

MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> complementam que os agroquímicos mais suscetíveis a esse tipo de processo são aqueles que permanecem adsorvidos próximos ou na superfície do solo, sem sofrer processo de degradação.

Preocupados com a contaminação dos cursos d'água através do transporte de agroquímicos pelo escoamento superficial, EPSTEIN & GRANT<sup>33</sup> determinaram as perdas de Endosulfan dentre outros através da erosão e escoamento superficial, além de relacionarem os resultados com dois sistemas de cultivo: rotação batata - aveia - pousio e cultivo contínuo de batata. Foi observado que as concentrações do Endosulfan eram mais baixas no escoamento superficial na área com rotação, provavelmente pela maior incorporação de matéria orgânica e assim, maior adsorção do composto. Para o cultivo contínuo de batata, analisaram o solo decantado e material de suspensão

(água-solo) do escoamento superficial. A concentração do Endosulfan foi maior no material em suspensão. O fato foi justificado pelo estado de emulsão do produto, pela adsorção no silte e argila do solo suspenso.

2.2.1.5 Volatilização - A volatilização refere-se à perda gasosa do químico para a atmosfera através da superfície do solo (JURY *et alii*<sup>66</sup>).

Segundo GUENZI & BEARD<sup>51</sup>, a magnitude de perda de agroquímico por volatilização durante e após a aplicação pode variar até mais de 50%. Este dado é alarmante não apenas do ponto de vista de redução de sua efetividade no controle dos organismos visados, mas também pela criação do potencial de risco de contaminação em áreas não previstas e prejuízo a outros organismos.

A intensidade da volatilização de um agroquímico orgânico da fase sólida do solo para a forma de vapor e para em seguida deixar a superfície do solo, depende de suas propriedades físicas e químicas e da sua concentração; das características sortivas do solo; do conteúdo de água no solo; da taxa do fluxo de ar; do fluxo de massa; temperatura e difusão (GUENZI & BEARD<sup>51</sup>; SPENCER & CLATH<sup>113</sup>).

No que diz respeito às propriedades físicas e químicas do agroquímico, a pressão de vapor é característica química chave que controla o comportamento do químico na forma de vapor (JURY *et alii*<sup>66</sup>). O seu conhecimento em conjunto com outras propriedades físico-químicas da água, solubilidade, adsorção e persistência, pode ser usado para estimar a taxa de volatilização relativa do produto através do solo.

Conforme McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, a estrutura química do produto também é importante, porque determina sua pressão de vapor, sua solubilidade na água do solo e sua tendência em ser adsorvido.

Quanto às características sortivas do solo, a pressão de vapor dos produtos decrescem grandemente pelas suas interações com os solos, principalmente devido a adsorção (SPENCER & CLIATH<sup>113</sup>).

Para agroquímicos não iônicos ou fracamente polares, a quantidade de matéria orgânica no solo é o fator do solo mais importante para aumento da adsorção e conseqüente decréscimo na pressão de vapor ou volatilidade potencial de um produto adicionado ao solo (SPENCER & CLIATH<sup>113</sup>).

A concentração do agroquímico na solução é dependente da concentração adsorvida. O movimento de agroquímico através da camada de água, dos locais de sorção para a interface água-ar, é dependente do gradiente de concentração (GUENZI & BEARD<sup>51</sup>).

Conforme SPENCER & CLIATH<sup>113</sup>, os agroquímicos volatilizam mais rapidamente em solos molhados do que em solos secos. HAYES JR.<sup>59</sup> diz que pouca ou nenhuma volatilização ocorre em solos secos quando o ar que passa através dele é seco, mas a volatilização máxima é encontrada quando o ar úmido passa em solos úmidos.

SPENCER *et alii*<sup>114</sup>, afirmam que a pressão de vapor de compostos fracamente polar no solo aumenta consideravelmente com o aumento da concentração e temperatura, mas decresce marcadamente quando o conteúdo de água no solo decresce para menos que uma camada molecular de água.

Assim como conteúdos de água maiores que uma camada molecular tem pouco ou nenhum efeito na pressão de vapor no solo, altos conteúdos de água afetam a volatilidade devido aos seus efeitos no movimento de agroquímicos através do solo (SPENCER *et alii*<sup>114</sup>).

De acordo com GUENZI & BEARD<sup>51</sup>, a taxa de fluxo de ar pode influenciar a volatilização do agroquímico direta ou indiretamente. Quando a umidade do ar não é 100%, o fluxo de ar no solo aumenta acelerando a secagem do solo, alterando assim, o conteúdo de água do solo afetando a volatilização. O efeito direto do aumento do movimento do ar, envolve um movimento mais rápido do vapor do químico até a superfície do solo.

SPENCER & CLIATH<sup>113</sup> dizem que o movimento da água para cima para substituir aquela evaporada, pode transportar o agroquímico da solução para a superfície de evaporação. Os autores demonstraram que o movimento de agroquímico em direção à superfície do solo pelo fluxo de massa de água de evaporação pode acelerar a volatilização.

A temperatura influencia a vaporização através de seu efeito na pressão de vapor de um agroquímico, no movimento do químico para a superfície por difusão ou pelo fluxo de massa da água em evaporação, no equilíbrio adsorção - desorção na água do solo (SPENCER & CLIATH<sup>113</sup>).

JURY *et alii*<sup>66</sup> afirmam que a pressão de vapor de muitos agroquímicos aumentam 3 ou 4 vezes para cada incremento de 10°C de temperatura.

Conforme BAILEY & WHITE<sup>7</sup>, a adsorção e a pressão de vapor são dependentes da temperatura, portanto, espera-se que para um composto com considerável pressão de vapor em baixa

temperatura, um aumento da temperatura vai favorecer o processo de desorção e concomitantemente, aumento na pressão de vapor e da volatilização do composto.

Quanto à difusão, SPENCER & CLIATH<sup>113</sup> dizem que quando existe gradiente de concentração, o químico difunde da área de maior concentração para aquelas de concentração baixa. Em geral, os mesmos fatores que controlam a taxa de difusão de um químico, controlam a sua pressão de vapor: temperatura e variáveis que afetam a adsorção, tais como concentração do composto na água do solo matéria orgânica e conteúdo de argila. FARMER *et alii*<sup>35</sup> adiciona densidade do solo como fator que influencia a difusão.

SHEARER *et alii*<sup>110</sup> concluíram que nenhuma difusão ocorre em solos secos, mas aumenta rapidamente com o acréscimo de água, atingindo o máximo em conteúdo de 4% de água, declinando totalmente com 30% de conteúdo de água.

Além destes fatores, EDWARDS<sup>26</sup>; HAYES JR.<sup>59</sup> e LICHTENSTEIN<sup>72</sup> salientam que a incorporação dos resíduos químicos no solo influencia grandemente a volatilização. Os resíduos que estão na superfície do solo desaparecem mais rapidamente do que aqueles incorporados ao solo.

JURY *et alii*<sup>66</sup> afirmam que a perda gasosa do produto químico é influenciada fortemente pelo tipo de cobertura do solo e condições atmosféricas, isto é, vento na proximidade da superfície do solo. Em geral, sob dado conjunto de condições tanto o aumento da taxa de troca de ar ou da turbulência do ar, aumenta a taxa de volatilização.

Com relação a estudos de volatilização com Endosulfan, resultados de experimentos laboratoriais efetuados por VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> demonstraram que o Endosulfan desapa-

rece relativamente mais rápido nos solos estudados em parcelas descobertas do que em parcelas cobertas. Segundo os autores, a volatilização deve ser um fator importante de desaparecimento do Endosulfan, uma vez que o vapor de pressão do mesmo é de 1,20 Pa a 80°C. Este valor é significativo se comparado um dos inseticidas mais persistentes do solo: dieldrin, o qual tem um vapor de pressão de  $7,07 \cdot 10^{-3}$  Pa a 50°C, segundo ZWEIG\* citado por VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup>.

2.2.1.6 Degradação - Degradação refere-se à combinação de transformações fotoquímicas, químicas e biológicas de um agroquímico no solo, subsequente à sua aplicação (JURY *et alii*<sup>66</sup>).

Durante a degradação, conforme ALEXANDER<sup>3</sup> inúmeros produtos são formados. Alguns devem ser persistentes e/ou muito tóxicos. Deste modo, se um produto intermediário é persistente e tóxico, o autor conclui que um risco ambiental deve aparecer.

De acordo com GORING *et alii*<sup>46</sup>, os produtos finais da transformação dos agroquímicos no solo são: dióxido de carbono, água, sais minerais (metabólitos naturalmente encontrados no solo) e substâncias húmicas.

GORING *et alii*<sup>46</sup>; KAUFMAN<sup>67</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> e PRAMER & BARTHA<sup>101</sup>, relacionam os seguintes fatores que influem na degradação do produto do solo:

- fatores climáticos (temperatura e umidade do solo);

\* ZWEIG, G. Analytical methods for pesticides, plant growth regulations, and food additives. New York, Academic Press, 1964. v.2, p. 144.

- fatores do solo (pH, matéria orgânica, argila, óxido de ferro de alumínio, tipo de população do solo, estrutura e porosidade do solo, fertilidade do solo);
- solubilidade e estrutura do agroquímico.

LICHTENSTEIN & SCHULTZ<sup>73</sup> concluíram que as reações dentro do solo responsáveis pela degradação do agroquímico dependem da concentração do inseticida.

EDWARDS<sup>26</sup> salienta que grandes quantidades de resíduos são degradados mais lentamente do que as pequenas quantidades.

Conforme GORING *et alii*<sup>46</sup>, agroquímicos não iônicos polares são mais facilmente degradáveis do que aqueles não iônicos e não polares. Isto ocorre porque o último é bem mais insolúvel em água e altamente adsorvido pela matéria orgânica do solo do que o primeiro.

Com relação ao Endosulfan, GORING *et alii*<sup>46</sup> comentam que a sua degradação no solo ocorre através das reações de oxidação e das transformações nucleofílicas - hidrolíticas. Quando a reação é oxidante o grupo inicial  $-S^{\overset{O}{\parallel}}$  - transforma-se em  $S^{\overset{O}{\parallel}}_{\overset{O}{\parallel}}$  como produto de reação.

#### - Degradação microbiana

A degradação microbiana foi definida por AUDUS\*, citado por GORING *et alii*<sup>46</sup>, como um processo onde microorganismos se adaptam para o agroquímico e produzem enzimas apropriadas para a degradação do mesmo durante a chamada "fase lenta",

\* AUDUS, L.J. Microbiological breakdown of herbicides in soils. In: WOODFORD, E.K. & SAGAR, G.R. Herbicides and the soil. Oxford, Blackwell, 1960. p. 1.

seguida de um período de "enriquecimento", onde os microorganismos multiplicam-se devido a utilização do substrato como fonte de energia preferida.

O químico suporta o crescimento dos microorganismos, servindo como uma fonte de carbono, energia e ocasionalmente nitrogênio e enxofre<sup>89</sup>.

As reações de degradação microbiana que ocorrem no solo são: detoxicação, degradação, conjugação, formação de complexos ou reação de adição, ativação, difusão e troca de espectro de toxicidade<sup>89</sup>.

No ataque de um simples composto, muitos tipos de processos devem estar envolvidos, embora apenas uma população seja responsável pela transformação e caracteriza os tipos de reação para os passos iniciais do metabolismo do agroquímico:

- adição de um grupo hidroxil;
- oxidação do enxofre na molécula;
- adição de um oxigênio para uma ligação dupla;
- adição de um grupo metil;
- remoção de um grupo metil;
- remoção de um cloro;
- redução de um grupo nitro;
- substituição de um enxofre por um oxigênio;
- migração de um cloro;
- divisão de uma ligação éter;
- metabolismo de cadeia lateral;
- hidrólise;
- divisão de anel<sup>89</sup>.

Segundo KAUFMAN<sup>67</sup> os processos físico-químicos do solo e os fatores ambientais que afetam o comportamento dos agro-



químicos no solo também provocam uma resposta na população microbiana.

A degradação microbiana do Endosulfan, tem sido estudada através de diferentes técnicas:

MARTENS<sup>79</sup> incubou Endosulfan  $^{14}\text{C}$  com 28 fungos de solo, 49 bactérias de solo e actinomicetos, separadamente, e observou a formação de metabólitos. O Endosulfan sulfato foi o metabólito mais formado, através da oxidação do grupo sulfito, seguido do endosulfan diol, formado pela hidrólise das ligações éster. A maioria dos fungos ativos formaram o Endosulfan sulfato como maior metabólito, enquanto a maioria das bactérias ativas formaram o endodiol. O Hidroxiendosulfan éter foi encontrado em pequenas quantidades além do aparecimento de dois produtos não identificados. Finalmente o autor considerou somente o Endosulfan diol e o hidroxiendosulfan éter como produtos de desintoxicação, uma vez que o Endosulfan sulfato é tão tóxico quanto ao produto original. Como o  $^{14}\text{CO}_2$  estava praticamente ausente, concluiu-se que o esqueleto do carbono do Endosulfan é tão resistente à degradação microbiana como os outros organoclorados ciclodienos.

O metabolismo do Endosulfan foi estudado numa cultura de fungos *Aspergillus niger* por EL ZORGANI & OMER\*, citado por MARTENS<sup>79</sup> onde o único metabólito encontrado foi o Endosulfan diol.

MARTENS<sup>80</sup> estudou a degradação da  $^{14}\text{C}$  Endosulfan em sete solos. Sob condições aeróbicas, o Endosulfan sulfato foi

\* EL ZORGANI, G.A. & OMER, M.E.H. Metabolism of Endosulfan isomers by *Aspergillus niger*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12: 182-85, 1974.

o metabólito mais detectado em todos os solos em quantidades de 30-60% do Endosulfan aplicado. Em solos incubados sob uma atmosfera de  $N_2CO_2$  o Endosulfan sulfato também foi o maior produto de conversão, mas numa porcentagem menor: 11-22%. O Endosulfan-diol, Endosulfan lactona, Endosulfan sulfato e hidroxíendosulfan éter foram detectados sob condições de inundação onde o diol foi produzido em maiores quantidades do que o sulfato.

MILES & MOY<sup>93</sup> elaboraram experimento onde foi incubado  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan, o sulfato, diol, ether,  $\alpha$ -hidroxíendosulfan éter e Endosulfan lactona, separadamente, numa cultura mista de microorganismos obtidos de um solo franco-arenoso.

O estudo demonstrou que existe uma interconversão de  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan, maior de  $\beta$  para  $\alpha$ -endosulfan. Ambos os isômeros foram convertidos primariamente para Endosulfandiol, o qual transforma-se em hidróxiendosulfan éter e Endosulfan éter, que também converte-se para hidroxíendosulfan éter.

Quando incubado separadamente, 87% do hidroxíendosulfan éter foi convertido para Endosulfan lactona o qual desaparece relativamente rápido para outros metabólitos.

A meia vida dos metabólitos no meio de controle estéril é maior do que no meio inoculado com cultura mista de microorganismos do solo. Assim, provavelmente a cultura mista de microorganismos represente o processo natural do meio ambiente.

Em condições de inundação, o diol foi o metabólito mais formado. Já em condições aeróbicas, o Endosulfan sulfato aparece em maior quantidade, confirmando os resultados de MARTENS<sup>80</sup>.

Segundo MILES & MOY<sup>93</sup>, é difícil determinar se a degradação do Endosulfan é de ação enzimática dos microrganismos ou devido a alguma modificação do meio ambiente químico.

MARTENS<sup>79</sup> atribui a formação do Endosulfan sulfato à ação enzimática dos microrganismos.

Em estudos de persistência do Endosulfan, VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> demonstraram que o curso de dissipação do mesmo, isto é, um período lento seguido de um rápido desaparecimento indica possivelmente uma degradação microbiana.

MONTEIRO *et alii*<sup>126</sup> estudaram a degradação do Endosulfan radiomarcado em Latossolo Vermelho Amarelo - fase arenosa, Latossolo Vermelho Escuro Orto e Latossolo Roxo. O solo arenoso apresentou maior taxa de degradação. Com relação ao resíduo extraído versus tempo os solos esterilizados não apresentaram diferenças entre si, ao contrário dos solos não esterilizados.

Os dados indicaram também que a degradação do Endosulfan ocorreu por ação enzimática, isto é, por ação microbiana, sendo o diol o principal metabólito após 120 - 160 dias de incubação em solos não esterilizados e o sulfato aparece como o principal componente nos solos esterilizados. Após este período o  $\alpha$  endosulfan não é mais visível nos radiogramas dos solos não esterilizados.

#### - Degradação química

A degradação química dos agroquímicos no solo é um fenômeno comum que desempenha importante função na dissipação de muitos agroquímicos no solo (ARMSTRONG & KONRAD<sup>5</sup>; KHAN<sup>70</sup>).

McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> alertam que as reações químicas do solo podem destruir a atividade de alguns agroquímicos e ativar outros.

GORING *et alii*<sup>46</sup> dizem que todas as reações são intermediadas através da água, funcionando como um meio de reação e/ou como reagente. As reações mais comuns são de hidrólise e oxidação, sendo a redução química ou isomerização importantes para certos compostos (GORING *et alii*<sup>46</sup>; KHAN<sup>70</sup>). Mencionam ainda as reações com radicais livres no solo e as reações de substituição nucleofílica.

As reações químicas que ocorrem no solo devem ser catalisadas por diferentes meios: superfícies de argila, metais óxidos, metais íons, superfícies orgânicas e materiais orgânicos (ARMSTRON & KONRAD<sup>5</sup>; GORING *et alii*<sup>46</sup>; KHAN<sup>70</sup>).

Segundo McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, na degradação química o pH é o fator mais importante, mas a influência exata do pH alto ou baixo varia para diferentes agroquímicos.

#### - Fotodegradação

As reações químicas induzidas pela radiação eletromagnética representa caminho potencialmente importante para alteração e/ou degradação dos agroquímicos aplicados no solo (ARMSTRONG & KONRAD<sup>5</sup>).

Para o agroquímico ser submetido a fotodegradação, deve absorver primeiro energia. A maioria da radiação ultravioleta emitida pelo sol na esfera abaixo de 285 nm de comprimento de onda é absorvido pelo ozônio na atmosfera da terra. Consequentemente, somente os agroquímicos que absorvem acima de 285 nm devem sofrer fotodegradação pela luz solar (ARMSTRONG & KONRAD<sup>5</sup>).

CROSBY *et alii*<sup>23</sup> limitam a faixa de utilização de luz ultravioleta de 290-45 nm de comprimento de onda.

Como a penetração da luz ultravioleta na matéria sólida é limitada, a fotodegradação do agroquímico no solo é restrita para resíduos sob ou muito próximo da superfície. Deste modo as reações fotoquímicas devem ser consideradas importantes para agroquímicos aplicados na superfície do solo sem incorporação (ARMSTRONG & KONRAD<sup>5</sup>; KHAN<sup>70</sup>).

A dimensão da fotodecomposição depende da duração da exposição, da intensidade e comprimento de onda da luz, da condição física do composto, da natureza do solvente, do pH da solução e da presença de água, ar e fotossensibilizantes (KHAN<sup>70</sup>).

Segundo CROSBY *et alii*<sup>23</sup> e ARMSTRONG & KONRAD<sup>5</sup>, os principais tipos de reações fotoquímicas são: oxidação, redução, isomerização, eliminação e substituição.

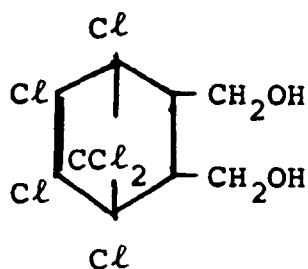
HARRISON *et alii*<sup>57</sup> expuseram o Endosulfan à irradiação ultravioleta direta em laboratório para mostrar que a formação dos produtos de degradação encontrados no campo podem ser explicados pela ação dos raios ultravioleta contidos na luz solar normal. Os principais produtos encontrados foram: Endosulfan sulfato, lactona, diol e ácido dicarboxílico.

ARCHER<sup>4</sup> determinou o destino dos resíduos do Endosulfan intencionalmente aplicados na alfafa verde sob condições controladas e subseqüentemente pela luz solar, luz ultravioleta e ausência de luz. O período de tratamento foi de 10 dias. A perda máxima do Endosulfan total ocorreu aos 7 dias após a aplicação e exposição na ausência de luz; 5 dias na luz ultravioleta e 6 dias na luz solar. Não foi detectado

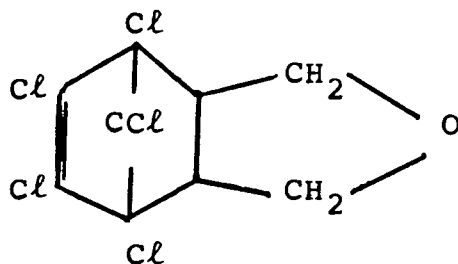
Endosulfan lactona em nenhuma amostra exposta aos diferentes tratamentos. Já a porcentagem de Endosulfan sulfato do resíduo total aumentou em todos os tratamentos mas foi mais significativa no experimento de secagem no escuro. Resíduos de hidroxiendosulfan éter aumentando com luz solar após o 7º dia.

- Produtos de degradação do Endosulfan

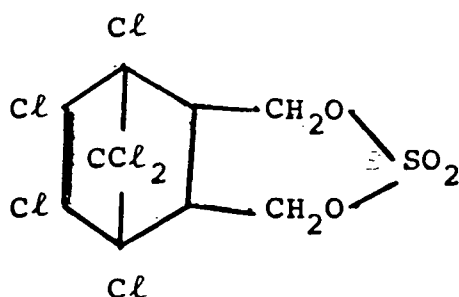
1º) Endosulfandioli (Endosulfan álcool);  $C_9H_8Cl_6O_2$  peso molecular 360,9; ponto de fusão  $204^{\circ}C$  (FRENCH & GORBEL<sup>39,40</sup>).



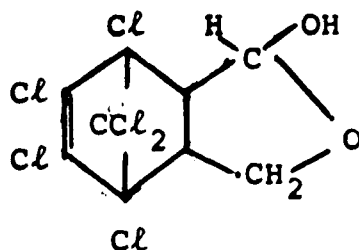
2º) Endosulfan éter,  $C_9H_6Cl_6O$ , peso molecular 342,8; ponto de fusão  $224^{\circ}C - 226^{\circ}C$  (BRACE<sup>14</sup>).



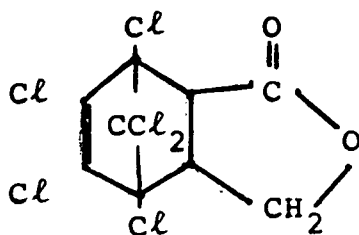
3º) Endosulfan sulfato,  $C_9H_6Cl_6O_4S$ , peso molecular 422,9; ponto de fusão  $181^{\circ}C$  (CASSIL & DRUMMOND<sup>20</sup>)



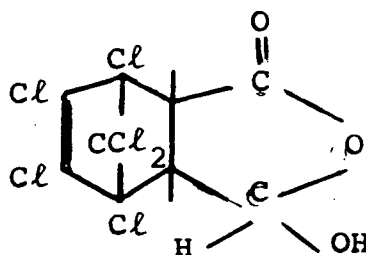
49) Hidroxiendosulfan éter,  $C_9H_6Cl_6O_2$ , peso molecular 358,9; ponto de fusão  $234^{\circ}C - 236^{\circ}C$  (FLEICHTINGER & LINDEN<sup>36</sup>).



59) Endosulfan lactona,  $C_9H_4Cl_6O_2$ , peso molecular 356,8; ponto de fusão  $264,5^\circ C$  (RIEMSCHNEIDER<sup>107</sup>).



69) Como membro distante da cadeia de produtos de transformação ôxida, RUECKERT & BALLSCHMITER\* citado por GOEBEL<sup>43</sup> identificaram hidroxiiendosulfan lactona .



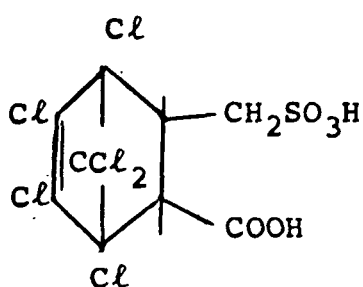
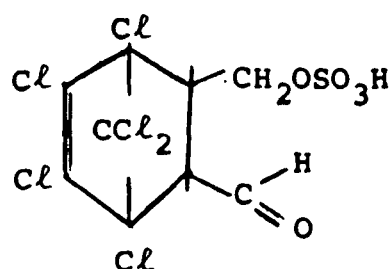
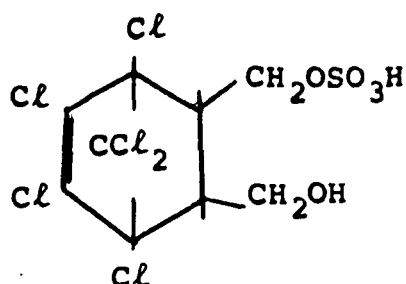
De acordo com GOEBEL<sup>43</sup>, produtos de transformação hidrolítica do Endosulfan foram mencionadas por vários autores em sua pesquisa, mas não puderam ser identificados.

O mesmo autor cita ELZNER\*\*, que isolou, identificou e sintetizou ésteres ácidos sulfúricos do Endosulfan, produtos

\* RUECKERT, W. & BALLSCHMITER, K. Metabolismus der Cyclodien-Insektizide Alodan und Endosulfan (=Thiodan) in Fliegen. Z. Anal. Chem., 259: 188, 1972.

\*\* ELZNER, J. Zur Analytik hydrophiler Metaboliten des Pflanzenschutzmittels Endosulfan und ihrer Ausscheidung bei Warmblütern (Ratten). Mainz, 1973. Dissertation. Johannes-Gutenberg-Universität,

de transformação da urina de ratos. Os compostos possuem as seguintes fórmulas:



### 2.2.2 Presença de resíduo de Endosulfan no solo

A ocorrência de resíduos de agroquímicos em solos agrícolas tem sido documentada em todo o mundo.

STEVENS *et alii*<sup>116</sup> conduziram estudos piloto em 51 locais dos E.U.A. em 1965, 1966 e 1967, para monitorar resíduos de agroquímicos em solos de áreas com Uso Regular, Limitado e sem uso destes produtos. O Endosulfan foi encontrado somente nas áreas de Uso Regular, em 32% das amostras de campos de algodão e/ou hortaliças e em 30% dos solos amostrados sob pomares. Nas regiões de cultura de raízes e pequenos grãos, o Endosulfan apareceu em 9% dos campos amostrados.

Preocupados com a ocorrência e persistência de resíduos de inseticidas organoclorados em solos agrícolas, MULLINS *et alii*<sup>95</sup> coletaram 50 amostras de solos cultivados diversificadamente na região de Colorado nos E.U.A., no verão de



1967. O DDT foi detectado em 54% dos solos amostrados e Aldrin e/ou Dieldrin em 28% das amostras. Heptachlor e/ou seus epóxidos foram encontrados em 22% das amostras estudadas e o Endosulfan foi encontrado em uma amostra.

HARRIS & SANS<sup>56</sup> elaboraram estudo em 16 fazendas no sudoeste de Ontário, Canadá, durante 1964, 1966 e 1969 para determinar a extensão do acúmulo de resíduos de inseticidas em solos agrícolas, como consequência das práticas de controle de insetos. Os autores encontraram resíduos de inseticidas organoclorados em todas as fazendas amostradas e nos três anos pesquisados. O Endosulfan foi utilizado em 1966 na fazenda de número 11 e em 1967, 1968 e 1969 na fazenda 12, sendo seus resíduos detectados neste último local em 1969.

Resíduos de inseticidas em solos orgânicos de Holland Marsh, Ontário, foram determinados de 1972 até 1975, por MILES *et alii*<sup>91</sup>. Amostras de solo foram coletadas anualmente no outono. Dos inseticidas organoclorados analisados, DDT deixou de ser utilizado em 1971, Heptachlor e Dieldrin em 1969, Endrin em 1972. O Endosulfan era na época o único inseticida organoclorado ainda utilizado extensivamente, para controle de pragas que atacam crucíferas e batatas. Os autores não analisaram os resíduos de Endosulfan em 1972, mas foi detectado de 1973 até 1975. Observaram que resíduos de Aldrin, Endrin e em menor extensão o Dieldrin, deveriam estar decaindo lentamente, mas o uso crescente de Endosulfan fez com que os resultados em total de resíduos dos ciclodienos permanecessem relativamente estáveis.

Dentro do Programa Nacional de Monitoramento de Solos dos E.U.A., CROCKETT *et alii*<sup>22</sup> publicaram um resumo dos resul-

tados do ano de 1970 que incluem dados de aplicações de agroquímicos, resíduos nos solos e resíduos das culturas coletadas em 1.506 locais de terras cultivadas em 35 Estados. Com relação aos solos cultivados amostrados, o  $\alpha$ -endossulfan foi detectado uma vez, numa concentração menor que 0,01 ppm, com 0,07% de percentual de ocorrência. O  $\beta$ -endossulfan foi encontrado quatro vezes em concentração menor que 0,01 ppm, e percentagem de ocorrência de 0,27%. Finalmente, o Endossulfan sulfato foi detectado 5 vezes, também com concentração menor que 0,01 e percentual de ocorrência de 0,33%.

Ainda como parte do mesmo programa, CAREY *et alii*<sup>19</sup> amostraram solos de cinco áreas metropolitanas dos E.U.A. em 1971, para determinar a concentração de resíduos de agroquímicos. O Endossulfan foi detectado na forma de Endossulfan sulfato em 0,6% e 2,3% das amostras coletadas em Baltimore e Macon, respectivamente. As concentrações do produto em ambos os locais foram abaixo de 0,01 ppm.

MILES & HARRIS<sup>92</sup>, amostraram solos orgânicos, teor de matéria orgânica maior de 65%, em 28 fazendas e resíduos de Endossulfan foram detectados em 13 delas. A composição média dos resíduos, foram de 7%  $\alpha$ -endossulfan, 30% de  $\beta$ -endossulfan e 63% de Endossulfan sulfato. Em alguns solos somente foi detectado Endossulfan sulfato. Este dado confirma os resultados de STEWART & CAIRNS<sup>118</sup> que indicaram que o  $\alpha$ -endossulfan decompõe-se mais rapidamente no solo para endossulfan-sulfato.

### 2.2.3 Persistência do Endossulfan no solo

Persistência é definida como o período no qual o resíduo permanece biologicamente ativo no meio ambiente (KHAN<sup>70</sup>).

A persistência do Endosulfan foi estudada por STEWART & CAIRNS<sup>118</sup>, em solo franco-arenoso no Canadá. Os experimentos indicam que enquanto  $\alpha$ -endosulfan decompõe-se rapidamente, 50% em cerca de 60 dias,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato foram mais persistentes. O  $\beta$ -endosulfan demorou 800 dias para decompor 50%.

MONTEIRO *et alii*<sup>126</sup> concluíram em estudo de degradação do Endosulfan que a meia-vida para  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato é ao redor de 70-90 dias.

Em 1973, o Endosulfan foi utilizado na forma granular para controle de *Protoparva bicincta*, praga importante de determinada gramínea no sudeste dos E.U.A. e mesmo após duas aplicações, o produto não demonstrou eficiência. Entretanto, 75 dias após a última aplicação foi observado um controle inesperado das ninfas do inseto-praga, o que levou BYERS *et alii*<sup>18</sup> investigarem o fato, através da análise cromatográfica de amostras de grama, restos de cultura e do solo, 96 dias após o último tratamento. Os autores não encontraram quantidades detectáveis dos metabólitos Endosulfan éter, diol ou sulfato em nenhuma das amostras, mas resíduos dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  Endosulfan permaneciam na grama, nos restos de cultura e no solo. O produto original continha o isômero  $\alpha$  em maior quantidade do que o isômero  $\beta$ , entretanto os resultados mostram o inverso. Os autores concluíram então, que o  $\beta$ -endosulfan é mais fortemente adsorvido no solo, com menor taxa de lixiviação e/ou volatilização do que o isômero  $\alpha$ ; e que, mesmo 96 dias após o tratamento, os resíduos persistentes eram de 13,7% da quantidade total aplicada.

VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> determinaram os níveis de resíduos de Endosulfan durante um ano, em solos tratados sob cultura de algodão na África do Sul e investigaram a persistência em condições controladas. A concentração máxima de,  $\alpha$ -endosulfan foi em fevereiro e a máxima concentração de  $\beta$ -endosulfan foi em janeiro. A concentração de ambos os isômeros caiu rapidamente no outono, pelo cultivo do solo. O Endosulfan sulfato foi encontrado de janeiro a março, mas decresceu para 0,1  $\mu\text{g/g}$  em maio. Pequena quantidade de Endosulfan estava presente no solo no início da próxima safra, fato atribuído à provável diluição causada pelas práticas de cultivo, à degradação ou evaporação.

Os resultados dos experimentos laboratoriais de VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> indicam que a persistência do Endosulfan nos solos em parcelas cobertas difere marcadamente da persistência em parcelas descobertas. No primeiro caso a concentração do Endosulfan caiu para menos de 0,01  $\mu\text{g/g}$  após 130 dias e no segundo caso os níveis estavam entre 0,02 e 0,1  $\mu\text{g/g}$  após 200 dias. A diferença foi imputada à volatilização, nas parcelas descobertas. Não foi encontrada diferença significativa de persistência entre os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  endosulfan.

A persistência dos resíduos totais de Endosulfan em solos, em concentração de 0,05 ppm, sob condições naturais de cultivo úmido e seco foi estudado por RAO & MURTY<sup>105</sup>. Nas fases iniciais, a porcentagem de perda de resíduos em solos úmidos foi maior, comparada com solos secos, devido a volatilização nestes e ao escoamento superficial naqueles. Concluíram que o tempo de persistência dos resíduos depende da concentração inicial dos mesmos: quando a fase inicial de aplica-

ção foi a mesma, os resíduos persistiram cerca de 120 dias em solos úmidos e 100 dias em solos secos. Há uma diferença na persistência do agroquímico nos três solos secos que receberam doses iniciais baixa, normal e alta. Os resíduos persistiram 60, 100 e 160 dias, respectivamente.

Quanto à natureza dos metabólitos, o Endosulfan sulfato foi o principal em todos os solos com exceção dos solos secos que receberam alta dose inicial. Neste, nos primeiros 50 dias, o Endosulfan álcool e o Endosulfan éter foram os principais metabólitos e o Endosulfan sulfato apareceu após o 50º dia.

Foi observado também que a taxa de degradação do  $\alpha$ -endosulfan é maior que o  $\beta$ -endosulfan em todos os solos estudados. Entretanto, traços do  $\alpha$ -endosulfan persistiram tanto quanto o  $\beta$ -endosulfan persistiu no solo.

### 2.3 AGROQUÍMICOS E ÁGUA

Os agroquímicos podem atingir a água através de várias vias, a saber (EDWARDS<sup>26</sup>; HASSET & LEE<sup>58</sup>; HURTING<sup>62</sup>; MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>; MERKLE & BOVEY<sup>88</sup>; PASCHOAL<sup>99</sup>; RUEGG *et alii*<sup>108</sup>):

- a) aplicação direta de agroquímicos para controle de pragas como larvas, mosquitos, caramujos e vegetação aquática excessiva;
- b) escoamento superficial da água proveniente de áreas tratadas;
- c) transporte de partículas de solo contaminadas, através da erosão;

- d) lixiviação através do solo;
- e) lavagem de equipamentos de aplicação do agroquímico direto na água;
- f) lançamento nas águas de restos de formulações;
- g) abastecimento do pulverizador direto na água;
- h) descarga de efluentes industriais ou de atividades agrícolas;
- i) derivação proveniente de aplicações na agricultura;
- j) queda da atmosfera de resíduos de produtos com a água da chuva (ABBOTT *et alii*<sup>1</sup>; TARRANT & TATTON<sup>119</sup>; (WHEATLEY & HARDMAN<sup>125</sup>).

O transporte e destino de agroquímicos no ambiente aquático pode ser afetado por três fatores (DUKE<sup>25</sup>):

- a) concentração: é uma forma de acumulação num componente específico do ambiente;
- b) diluição: resultado da dispersão de um agroquímico por todo um corpo de água, por reações bioquímicas;
- c) degradação: os agroquímicos podem sofrer reações fotoquímicas, químicas e biológicas ou combinação entre elas.

EDWARDS<sup>28</sup> diz que a quantidade de resíduos de produtos químicos em água, varia com a época, com o grau de turbulência da água e quantidade de material particulado suspenso.

MEDEIROS *et alii*<sup>86</sup>, demonstraram o comprometimento da qualidade das águas internas do Paraná por agroquímicos, onde em média 91,4% das amostras de águas de abastecimento in-natura apresentaram resíduos organoclorados. Nas águas de abastecimento tratada a média de amostras foi de 70%.

### 2.3.1 Presença de resíduos de Endosulfan na água

Quanto à presença de resíduos de Endosulfan em água, FRANK *et alii*\* citado por MORLEY<sup>94</sup> monitoraram durante 11 meses, seis sub-bacias hidrográficas em Ontário, Canadá. Os resíduos de Endosulfan foram detectados na água de todas as seis bacias estudadas. Em três bacias, o levantamento agrícola indicou o uso do produto, justificando assim a presença de seus resíduos. Nas outras três bacias, apesar de não se cultivar culturas para as quais o Endosulfan tem uso registrado, a detecção de seus resíduos foi justificada pelo uso domissanitário e em pequenas hortas. A maioria das amostras, continham principalmente o metabólito sulfato.

GORBACH *et alii*<sup>45</sup> amostraram água proveniente de taludes de arroz tratado com Thiodan, no Leste de Java e detectaram quantidades constantes de resíduos entre 0,5 a 0,8 ppb. Observaram que estes valores estão sempre presentes devido a aplicação contínua e em larga escala do referido produto naquela área.

O Endosulfan é utilizado para controle de pragas do algodão na África do Sul, e VAN DYK & GREEF<sup>122</sup> avaliaram a sua poluição em rios e córregos na área de cultivo daquela cultura na represa de Loskop. Foram coletadas amostras de água durante 1973 a 1974 em quatro localidades e em 85 épocas diferentes. O Endosulfan estava presente em 4% das amostras coletadas, as quais eram provenientes de áreas com irrigação. As altas concentrações encontradas em duas ocasiões foram associadas com a morte de peixes devido a descarga acidental do Endosulfan pelos aplicadores.

\* FRANK, R.; HOLDRINET, M.; BRAUN, E.; SIROIS, G.J. & RIPLEY, B. D. Chemical Institute of Canada Conference, 59., June, 1976.

Ocorrência de poluição do ambiente aquático com resíduos de Endosulfan por contaminação accidental foi retratado por GREVE & WIT<sup>48</sup> e SIEVERS *et alii*<sup>112</sup>. Por ocasião da mortandade maciça de peixes em 23 de junho de 1969 no Rio Reno, Alemanha Ocidental, amostras de água foram coletadas de 24 de junho a 31 de agosto. No primeiro dia de investigação o Endosulfan foi encontrado numa concentração máxima de 0,70 ppm e após um mês a quantidade caiu para limites não detectáveis.

A persistência do Endosulfan em água de rio, em estado natural, foi estudado por EICHELBERGER & LICHTENBERG<sup>29</sup> num período de 8 semanas, utilizando concentração de 10 µg/l. Na primeira semana, ambos os isômeros alteraram-se quimicamente, encontrando-se 30% da concentração inicial. Os dois isômeros desapareceram completamente na quarta semana. Cabe salientar que este estudo avaliou a persistência do produto original, sendo que os autores chamam a atenção para o surgimento de um produto de decomposição dos isômeros do Endosulfan, o qual foi supostamente identificado como Endosulfan-álcool.

VAN DIK & GREEF<sup>122</sup> realizaram duas aplicações de Endosulfan num intervalo de 36 dias, numa concentração de 2 ppb em tanque com 800 m<sup>3</sup> de água e 56 dias após a última aplicação, não foi encontrado resíduos do produto na água ou silte.

GREVE & WIT<sup>48</sup>, investigaram em laboratório a degradação química e bioquímica do Endosulfan em solução aquosa. A degradação química foi estudada em condições aeróbicas e anaeróbicas em dois níveis de pH e concluíram que a hidrólise ocorre mais rapidamente com pH 7,0 comparado com pH 5,5. O tempo de meia vida sob condições anaeróbicas é de cinco semanas com pH 7,0 e cinco meses com pH 5,5. Não houve diferença significa-



tiva nas taxas de oxidação com dois níveis de pH avaliados. Não foi observado interconversão dos dois isômeros que formam o produto original. O estado da degradação bioquímica foi conduzido em pH 7,0 e a 20°C em água saturada de oxigênio. Os autores notaram um incremento de 3 a 5 vezes na taxa de degradação na presença de *Pseudomonas* reduzindo a meia vida do Endosulfan para uma semana.

### 2.3.2 Teores máximos de Endosulfan permissíveis em água

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, através da Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986 (Apêndice 6), estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.

Para águas doces da Classe 1, isto é, destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana, o teor máximo permitido de Endosulfan é de 0,056 ppb.

Para águas doces da Classe 2, isto é, destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; a recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à ali-

mentação humana o teor máximo permitido de Endosulfan também é de 0,056 ppb. Cabe salientar que os rios do Estado do Paraná estão enquadrados na classe 2.

Para águas doces da classe 3, isto é, destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à des-sentação de animais; o teor máximo permitido de Endosulfan é de 150 ppb.

Para águas doces da classe 4, isto é, destinadas à navegação, à harmonia paisagística; aos usos menos exigentes, não há teores máximos estabelecidos de substâncias potencialmente prejudiciais.

Para águas salinas da classe 5, isto é, destinadas à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; a criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana, o teor máximo permitido de Endosulfan é de 0,034 ppb.

Para águas salinas da classe 6, destinadas à navegação comercial; à harmonia paisagística, à recreação de contato secundário, não há teores máximos estabelecidos de substâncias potencialmente prejudiciais.

Para águas salobras da classe 7, destinadas à recreação de contato primário; a proteção das comunidades aquáticas; à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas a alimentação humana, o teor máximo permitido de Endosulfan é de 0,034 ppb.

Para águas salobras da classe 8, destinadas à navegação comercial, a harmonia paisagística, à recreação de conta-

to secundário não há teores máximos estabelecidos de substâncias potencialmente prejudiciais.

O valor máximo admissível dos compostos organoclorados em efluentes de qualquer fonte poluidora é de 0,05 ppm. Somente poderão ser lançados direta ou indiretamente nos corpos de água desde que obedeçam esta condição.

### 2.3.3 Efeitos dos agroquímicos no meio aquático

Os efeitos da poluição dos agroquímicos depende das características do produto e sua concentração, além de natureza e biologia do sistema aquático (EDWARDS<sup>28</sup>).

#### 2.3.3.1 Características do Produto

##### - Estrutura química

A estabilidade e persistência do agroquímico no sistema aquático é função de sua estrutura química (EDWARDS<sup>28</sup>).

##### - Alta toxicidade para a fauna e flora aquática

Um agroquímico é importante como poluente em sistemas aquáticos dependendo de sua toxicidade para a fauna e flora (EDWARDS<sup>28</sup>).

O Endosulfan é altamente tóxico para peixes e alguns animais, os quais servem para a sua alimentação, e, sob nenhuma circunstância deve ser permitido seu uso em água onde

existam peixes (MAIER-BODE<sup>77</sup>; WORTHING<sup>128</sup>; LÜDEMANN & NEUMAN\* citado por VAN DIK & VAN DER LINDE<sup>121</sup>).

#### - Alta solubilidade em água

Os produtos mais solúveis são menos persistentes e mais facilmente diluídos (EDWARDS<sup>28</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>). Os agroquímicos insolúveis, segundo EDWARDS<sup>28</sup>, quando atingem o sistema aquático são rapidamente ligados a matéria orgânica viva ou morta ou frações do sedimento de fundo, afetando o biota somente se o químico for muito tóxico, acumular nos tecidos dos organismos ou ligar-se a matéria orgânica que serve de alimento para outros organismos.

O Endosulfan é insolúvel em água (MAIER-BODE<sup>77</sup>; WORTHING<sup>128</sup>).

#### - Potenciação para absorção e bioconcentração em organismos aquáticos

Esta característica, conforme EDWARDS<sup>28</sup>, determina o efeito potencial de um agroquímico num sistema aquático.

MATTHIESSEN *et alii*<sup>83</sup> mediram resíduos do Endosulfan no ecossistema aquático de OKAVANGO, BOTSWANA, e concluíram que este produto não se bioconcentra ao longo da cadeia alimentar, pois os níveis de resíduos encontrados nos predadores de peixes (pássaros e crocodilos) não eram maiores que aqueles encontrados nos animais que eles consumiram.

\* LÜDEMANN, D. & NEUMANN, H. Über die Wirkung der neuzeitlichen Kontakkinsektzide auf die Tiere des Süßwassers. Anz. Schädlingkunde, 35: 5-40, 1962.

### - Utilização maciça do produto

A contaminação dos sistemas aquáticos é maior em áreas de uso intensivo de agroquímicos. O acréscimo da quantidade de resíduos em água coincide com os períodos de utilização máxima de agroquímicos.

Com relação ao Endosulfan, este fato foi observado por GORBACH *et alii*<sup>45</sup>; MATTHIESSEN *et alii*<sup>83</sup>; RAO *et alii*<sup>104</sup>; VAN DYK & GREEF<sup>122</sup>.

### 2.3.3.2 Características do sistema aquático que afetam a poluição por agroquímico

#### - Tamanho do sistema aquático

Segundo EDWARDS<sup>29</sup>, quando a poluição por agroquímicos ocorre em grandes rios, a contaminação é mais prejudicial, causando grande mortandade de peixes comparada com a contaminação de pequenos cursos d'água.

Este fato foi comprovado com o clássico incidente causado pelo Endosulfan, proveniente de descarga industrial, ocasionando mortandade máxima de peixes no Rio Reno, Alemanha Ocidental (GREVE & WIT<sup>48</sup>; SIEVER *et alii*<sup>112</sup>).

#### - Forma do sistema aquático

A degradação e diluição de produtos em sistemas aquáticos com fluxo corrente é diferente daquela ocorrida em sistemas estagnados com pouco oxigênio ou bem oxigenado (EDWARDS<sup>28</sup>). O autor complementa que a profundidade do sistema aquático influi na persistência de um produto na água.

### - Localização do sistema aquático

Os sistemas aquáticos tendem a ser mais poluídos em locais onde existe larga utilização de agroquímicos. Locais com condições climáticas de alta precipitação favorecem o carreamento de resíduos assim como regiões com alta temperatura favorece a volatilização (EDWARDS<sup>28</sup>).

### - Sedimento de fundo

De acordo com MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> o sedimento de fundo de lagos, rios e represas atuam como reservatório para produtos persistentes.

O tipo de sedimento pode influenciar na maior ou menor adsorção do agroquímico (EDWARDS<sup>26, 28</sup>).

As trocas de agroquímicos entre água e sedimento depende do movimento da água, turbulência e temperatura (EDWARDS<sup>28</sup>).

FRANK *et alii*\* citados por MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> realizaram coletas de sedimentos no lago SAINT CLAIR em 1970 e 1974 numa rede de amostragem de 4 km, envolvendo 55 locais. Amostras foram coletadas de 2 cm de profundidade do sedimento em cada local e encontraram três inseticidas: DDT, Dieldrin e Endosulfan. O Endosulfan foi detectado em 20% das amostras com uma média de 0,2 ppb de resíduo. Já em 1974, este produto não foi encontrado.

No lago ERIE, os autores amostraram 255 locais numa rede de 10 km. O Endosulfan estava presente em níveis mais baixos que o DDT em 1970, e em 1974, não foi detectado.

\* FRANK, R.; THOMAS, R.L.; HOLDRINET, M.; KEMP, A.L.W.; BRAUN, H.E.; JAQUAT, J.M. Organochlorine insecticides and PCBs in sediments of Lake St. Clair (1970 and 1974) and Lake Erie (1971). The Science of the total Environment, 8: 205-227, 1977.

RAO *et alii*\* citados por RAO *et alii*<sup>104</sup> encontraram quantidades de resíduos de Endosulfan de até 0,33 ppm em sedimentos de ecossistema aquático de GUNTUR, ÍNDIA.

GORBACH *et alii*<sup>45</sup> analisaram o lodo de taludes de inundação em cultura de arroz tratado com Endosulfan (Thiodan) e encontraram resíduos de no máximo 1,9 ppm.

GREVE & WIT<sup>48</sup> amostraram o sedimento de fundo do Rio Reno em dois locais por ocasião do acidente ocorrido com Endosulfan em 1969. No km 975, em 10,28 mg de silte, foi encontrado 0,24 ppb de Endosulfan  $\alpha$  e 0,21 ppm de Endosulfan  $\beta$ . No km 865, em 3,14 mg de silte o conteúdo foi de 0,33 ppb para ambos os isômeros. Quando estes valores são comparados com as quantidades de Endosulfan detectados no silte em suspensão nos mesmos locais, observa-se que a sua concentração é maior no sedimento de fundo.

#### - Material em suspensão

Conforme McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, há uma tendência dos agroquímicos em serem absorvidos ou adsorvidos pela matéria particulada orgânica, viva ou morta.

Quando a matéria orgânica está suspensa na água, o agroquímico tende a permanecer também em suspensão (EDWARDS<sup>26</sup>). GREVE & WIT<sup>48</sup>, amostraram a água do Rio Reno em duas profundidades e determinaram a quantidade de Endosulfan no líquido sobrenadante e no silte decantado. Os teores do químico foram

\* RAO, D.M.R.; TILAK, K.S. & MURTY, A.S. Pollution of the aquatic environment with Endosulfan residues. In: SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOLOGY. Proceedings. Muzaffarnagar, Índia, Acad. Environ. Sci., 1979. p. 217-20.

maiores no silte nas duas profundidades, quando comparado com os teores no líquido sobrenadante, concluindo que o silte do rio adsorve prontamente o Endosulfan. Testes de adsorção mostraram que hidróxido de ferro (gel) e carbono ativado são também ótimos adsorventes para Endosulfan.

Os agroquímicos presentes no ambiente aquático podem trazer efeitos diretos e indiretos. McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup> consideram efeito direto quando altera o número, fisiologia ou comportamento de um organismo particular ou em grupo de organismos (bactérias, fungos, algas, invertebrados aquáticos, anfíbios, répteis e peixes). O efeito indireto pode ocorrer de três maneiras: alterações no meio ambiente químico e/ou físico, alterações na competição por oferta alimentar e alterações nas relações predador/presa.

Os agroquímicos trazem graves perigos também para o homem; através da ingestão da água e do peixe contaminado (EDWARDS<sup>26</sup>).

Vale a pena repetir que no Estado do Paraná, levantamento realizado por MEDEIROS *et alii*<sup>83</sup> mostrou presença de resíduos de produtos organoclorados em 70% das amostras de abastecimento tratado. Este valor é a média das doze bacias hidrográficas avaliadas. Os autores alertam para o fato de que esta condição retrata a água já tratada e oferecida para o abastecimento da população.

#### 2.3.4 Toxicidade do Endosulfan para peixes e outros organismos aquáticos

A toxicidade de produtos químicos para peixes no ambiente aquático natural é afetada pelos seguintes fatores: tempera-



tura, idade do peixe, duração da exposição, grau de salinidade, formulação do agroquímico e quantidade e natureza do material em suspensão (MCEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

A toxicidade aguda dos agroquímicos pode ser fornecida em testes de laboratório que fornecem valores de  $CL_{50}$ , isto é, concentração que causa a letalidade morte de 50% do grupo dos organismos aquáticos estudados (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS<sup>6</sup>). Os valores de  $CL_{50}$  variam com o tempo de exposição do organismo (24, 48 ou 96 horas) e, com o sistema do fluxo para realização do teste (estático ou contínuo), com o pH, dureza e temperatura da água, com a concentração de oxigênio dissolvido e de amônia, com o estágio de desenvolvimento do organismo e com o volume de água em relação à massa da espécie testada (HOLDEN<sup>61</sup>).

Como já foi reportado anteriormente, o Endosulfan é conhecido como produto altamente tóxico para peixes e alguns organismos, dos quais eles se alimentam (MAIER-BODE<sup>77</sup>; WORTHING<sup>128</sup>). Por conseguinte a sua toxicidade tem sido determinada em várias pesquisas.

LÜDEMANN & NEUMANN\*, citado por MAIER-BODE<sup>77</sup>, avaliaram a toxicidade do Endosulfan em animais de água doce, em testes de 24 à 96 horas de duração, numa concentração de 0,1 ppm. Para as espécies *Tubifex tubifex* (96 h), *Dreissena polymorpha* (96 h) e *Cyclops strenuus* (24 h), o Endosulfan não causou nenhum dano aparente.

\* LÜDEMANN, D. & NEUMANN, H. Versuche über die akute toxische Wirkung neuzeitlicher Kontaktinsektizide auf Süßwassertiere. Z. Angew. Zool., 47: 303, 1960.

Para *Daphnia magna* (24 h), *Cambarus affinis* (24 h) e *Corethra* (*Chaoborus*) *plumicornis* (larva, 24 h), alguns dos animais testes, foram mortos ou avariados.

Para as espécies *Gammarus* (*carinogammarus*), *Roeselii* (24 h), *Asellus aquaticus* (24 h), *Bufo bufo* (larva, 48 h) e *Cyprinus carpio* (48 h), o Endosulfan causou a morte de todos os animais teste.

A concentração tóxica do Endosulfan para *Carassius carassius*, *Salmo irrideus*, *Esox lucius*, *Cyprinus carpio* e *Perca fluviatilis* varia de 0,001 a 0,05 ppm do princípio ativo em água (MAIER-BODE<sup>77</sup>).

VAN DIK & GREEF<sup>122</sup> determinaram o tempo que alguns organismos aquáticos levam para mostrar 50% de mortalidade, nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 ppm de Endosulfan. Os autores concluíram que *Sarotherodon mossambicus* foi a espécie mais suscetível dos peixes testados e *Cyprinus carpio* a menos suscetível; as *Caridina nilotica* de tamanho menor foram afetados no mesmo tempo das maiores; as Hydrophylidae tornam-se inativas tão logo entram em contato com a água contaminada com o Endosulfan. As *Cyprinus carpio* parecem ser menos suscetíveis que a *Tilapia* spp porque permanecem muito tempo em estado inativo antes da morte.

RAO *et alii*<sup>104</sup>, demonstraram alta toxicidade do Endosulfan para o peixe *Macrogathus aculeatus*. O valor calculado do CL<sub>50</sub> (96 h) foi de 3,5 ± 0,2 ppb.

RAO\* citado por RAO *et alii*<sup>104</sup>, calculou a CL<sub>50</sub> (96 h) para o Endosulfan em estudos laboratoriais, para as seguintes

\* RAO, D.M.R. Studies on the persistence of Endosulfan in the environment and its effects on freshwater fish. Nagarjunanagar, Nagarjuna University, 1979. (Thesis)

espécies de água doce: *Labeo rohita*, *Catla catla*, *Hetero preustes fossilis*, *Mystus cavasius*, *Mystus vittatus* e *Anabus testudineus*. Os valores foram respectivamente 1,1; 1,8; 1,1; 1,9; 2,2 e 2,2 ppb.

MACEK *et alii*<sup>76</sup> determinaram a  $CL_{50}$  para a espécie *Salmo gairdneri* em 24 e 96 horas de exposição ao Endosulfan, nas temperaturas 1,6°C e 12,7°C. Os valores encontrados foram:  $CL_{50}$  (24 h) de 13,0 ppb a 1,6°C e 3,2 ppb a 12,7°C;  $CL_{50}$  (96 h) de 2,6 ppb a 1,6°C e 1,5 ppb a 12,7°C.

Os autores justificam o aumento proporcional da suscetibilidade com a temperatura devido ao acréscimo no nível de atividade enzimática do peixe em altas temperaturas.

Valores de  $CL_{50}$  (Tabelas 2 e 3) para peixes e organismos que servem de alimento foram compilados KNAUF<sup>71</sup>.

Com relação à toxicidade para peixes dos isômeros que compõe o Endosulfan, RAO *et alii*<sup>104</sup> e DEVI *et alii*<sup>24</sup> destacam que o isômero  $\alpha$  é pelo menos 20 vezes mais tóxico para peixes comparado com o isômero  $\beta$ . Esta conclusão confirma os resultados precusores de LINDQUIST & DAHM<sup>74</sup> e BARNES & WARE<sup>10</sup>.

GORBACH *et alii*<sup>45</sup> desenvolveram pesquisa em ambiente natural com peixe *Puntius javanicus*, espécie comum em taludes de arroz em JAVA, cuja sensibilidade ao Endosulfan é de  $CL_{100}$  24 h = 0,001 ppm.

Nas condições avaliadas, este peixe foi capaz de tolerar exposição por curto prazo, de concentrações de Endosulfan até 4 vezes a  $CL_{100}$  (24 h).

No mesmo estudo GORBACH *et alii*<sup>45</sup> determinaram a biocenoze nos taludes com arroz inundado, anteriormente à execução de biotestes com Thiodan (Endosulfan). As espécies encontradas

TABELA 2. EFEITO DO ENDOSULFAN EM PEIXES

Espécies	Valores de CL	mg/kg
<i>Salmo gairdneri</i>	CL <sub>50</sub> (588h)	0,0021-0,0011
<i>Esox lucius</i>	CL <sub>100</sub> (48 h)	0,015
<i>Cyprinus carpio</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,011
<i>Carassius auratus</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,01
<i>Lebistes reticulatus</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,0015
<i>Xiphophorus helleri</i>	CL <sub>100</sub> (24 h)	0,005 - 0,01
<i>Puntius javanicus</i>	CL <sub>100</sub> (48 h)	0,001
<i>Catastomus commersoni</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,0064-0,0043
<i>Idus idus</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,0046
<i>Leucaspis delineatus</i>	CL <sub>50</sub> (16 h)	0,02
	CL <sub>50</sub> (96 h)	0,005
<i>Gobio gobio</i>	CL <sub>50</sub> (24 h)	0,005 - 0,007
<i>Rutilus rutilus</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,0014
<i>Rasbora heteromorpha</i>	CL <sub>50</sub> (48 h)	0,00009

Fonte: KNAUF<sup>71</sup>

TABELA 3. EFEITO DO ENDOSULFAN EM ORGANISMOS QUE SERVEM DE ALIMENTO PARA PEIXES (TESTE ESTÁTICO)

Espécies	Valores de CL		mg/kg
Insecta			
<i>Aedes aegypti</i>	CL <sub>50</sub>	(48 h)	0,08
<i>Chironomus plumosus</i>	CL <sub>50</sub>	(48 h)	0,025
<i>Cloeon dipterum</i>	CL <sub>50</sub>	(68 h)	1,0
<i>Nemourella picteti</i>	CL <sub>50</sub>	(72 h)	1,0
<i>Ischnura sp.</i>	CL <sub>50</sub>	(120 h)	0,06 - 0,07
Crustácea			
<i>Daphnia magna</i>	CL <sub>50</sub>	(48 h)	0,24
<i>Daphnia pulex</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	0,3
<i>Artemia salina</i>	CL <sub>50</sub>	(48 h)	9,5
<i>Cambarus affinis</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	0,5
<i>Cyclops strenuus</i>	CL <sub>100</sub>	(24 h)	1,0
<i>Asellus aquaticus</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	0,1
Mollusca			
<i>Planorbis corneus</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	1,2
<i>Limnaea stagnalis</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	1,6
<i>Physa sp.</i>	CL <sub>50</sub>	(24 h)	0,21
<i>Anodonta sp.</i>	CL <sub>50</sub>	(11 d)	0,01

Fonte: KNAUF<sup>71</sup>

foram: Oligochaeta (Tubificidae), larva de Coleoptera, Tipulidae e Hydrocoridae, Cyclopidae, Decapoda (Brachyura) e Gastropoda (Ctenobranchia). Um decréscimo na biocenose foi observado devido a aplicação do produto, reaparecendo após o término do mesmo.

Na África do Sul, em área de aplicação intensiva de Endosulfan em algodão, ao redor da represa Loskoy, VAN DIK & GREEF<sup>122</sup>, determinaram a densidade populacional de uma série de insetos aquáticos que servem de alimento para peixes. As investigações abrangeram os seguintes artrópodos:

Crustácea: Cladocera, Copepoda, Ostracoda

Insetos:

- Hemíptera: Notonectidae, Belostomatidae, Gerridae, Corixidae;
- Díptera: Simuliidae, Chironomidae;
- Ephemeroptera: Ephemeridae.

Nas amostras coletadas diretamente após 3 e 7 horas da aplicação, a contagem da fauna aquática foi mais baixa quando a concentração do Endosulfan atingiu o valor mais alto. Tão logo a concentração do químico diminuiu, a população aumentou. Com relação às flutuações populacionais ocorridas durante os 12 meses estudados, os autores concluíram que o Endosulfan não foi o responsável, destacando a possível influência da temperatura.

Quando os organismos aquáticos são expostos a concentrações sub-letais de produtos químicos, ocorre uma variedade de efeitos no crescimento e estrutura populacional, no comportamento, na reprodução, efeitos fisiológicos, efeitos patológicos, além de alterações bioquímicas, acumulação de resíduos

e resistência (HOLDEN<sup>61</sup>; JOHNSON<sup>65</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>).

Experimentos de crescimento e fertilidade de *Sorotherodon mossambicus* em concentrações sub-letais de Endosulfan foram conduzidos por VAN DIK & GREEF<sup>122</sup>. A média de massa dos peixes retirados dos tanques tratados com Endosulfan não diferiu significativamente daquela dos peixes retirados em tanques não tratados, concluindo que o crescimento do peixe não é influenciado por concentrações sub-letais de Endosulfan. A reprodução observada foi baixa, mas os autores não atribuem ao Endosulfan, porque quatro predadores (*Micropterus salmoides* Lacepede) foram introduzidos acidentalmente.

Outra observação foi o fato da fauna aquática de invertebrados não ter sido afetada pela concentração sub-letal do Endosulfan, com densidade populacional mais ou menos constante durante o experimento.

MURTY & PRIYAMVADA DEVI<sup>96</sup> estudaram as alterações induzidas na proteína total, glicogênio e conteúdo de lipídios em alguns tecidos selecionados do peixe de água doce *Channa punctata*, expostas a cinco concentrações de Endosulfan técnico: (3,5; 4,25; 5,0; 5,75 e 6,5 ppb); duas concentrações de  $\alpha$ -endosulfan (0,05 e 0,45 ppb) e duas concentrações de  $\beta$ -endosulfan (3,0 e 11,0 ppb).

O Endosulfan técnico decresceu significativamente a concentração de proteína, glicogênio e lipídio do fígado, glicogênio do músculo, diminuiu significativamente a proteína e glicogênio do rim e conteúdo de proteína do cérebro. Ambos os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  endosulfan causaram alterações bioquímicas em muitos tecidos de *C. punctata*, as alterações induzidas pelo isômero  $\alpha$  foram mais graves do que aquelas induzidas pelo isômero  $\beta$ .

RAO *et alii*<sup>104</sup> observaram o efeito do Endosulfan no consumo de oxigênio e excreção total de nitrogênio do peixe *Macrornathus aculeatum*. Verificaram que tanto em concentração sub-letal ou letal, o consumo de oxigênio decresce, com o Endosulfan atuando como tóxico para as vias respiratórias além de reduzir grandemente a excreção do nitrogênio total indicando metabolismo de proteína reduzido.

DAVIS & WEDEMEYER\* citados por JOHNSON<sup>65</sup> observaram *in vitro*, que a inibição de enzimas pelo Endosulfan ocorreu no cérebro, brânquias e tecido do rim no peixe *Salmo gairdneri*.

A influência do Endosulfan no comportamento de *Sarotherodon mossambicus* foi testada em laboratório por VAN DYK & GREEF<sup>122</sup>. Os movimentos do peixe foram registrados sem a presença do produto no aquário e em cinco concentrações, variando de 0,1 a 0,5 ppb. A atividade foi estimulada nas baixas concentrações. Nas altas concentrações, houve um decréscimo nos estímulos, mas pode ser que a atividade seja um indicador de intoxicação do peixe.

O acúmulo de resíduos de Endosulfan em peixes foi estudado por MATTHIESSEN *et alii*<sup>83</sup> em Okavango, Botswana e observaram que o nível de resíduo de Endosulfan nos peixes foi aproximadamente proporcional ao conteúdo de gordura, demonstrando que o fator que governa o acúmulo de resíduos no peixe é a concentração de lipídios em seus tecidos. O Endosulfan não persistiu numa forma venenosa nos tecidos dos peixes por mais de três meses, refletindo que os resíduos tóxicos desapareceram rapidamente nas águas do meio aquático estudado, após a aplicação.

\* DAVIS, P.W. & WEDEMEYER, G.A., comp. Biochem. Physiol., 40: 823, 1971.



Este fato confirmou a premissa dos autores de que apesar do Endosulfan ser prontamente desintoxicado e excretado pelo peixe, seus resíduos podem acumular-se enquanto os peixes ficam expostos (DORTLAND *et alii*\* citado por MATHIESSEN *et alii*<sup>83</sup>).

Segundo SCHOETTGER\*\*, citado por JOHNSON<sup>65</sup>, o Endosulfan parece acumular na gordura do *C. auratus*, sendo que os maiores resíduos estavam na gordura, cérebro e fígado.

#### 2.3.5 Metabolização e eliminação de resíduos do Endosulfan dos peixes

A eliminação do agroquímico absorvido ocorre simultaneamente com a absorção, segundo KHAN<sup>70</sup>. A excreção dos organoclorados envolve fígado, rim, guelras e tegumentos.

SCHOETTGER\*\* citado por KHAN<sup>70</sup> relata que cerca de 98% do Endosulfan é eliminado na forma de diol em 14 dias.

RAO *et alii*<sup>104</sup> estudaram o metabolismo do Endosulfan no peixe *Macrornathus aculeatum* e encontraram resíduos de seus isômeros em todos os tecidos estudados: guelras, cérebros, rim, músculo, fígado, vesícula biliar e intestino. O principal metabólito foi o Endosulfan sulfato o qual estava presente no cérebro, guelras, intestino, fígado e rim. Os autores concluíram que a formação deste metabólito pela oxidação do Endosulfan, não é um processo de desintoxicação, uma vez que o mesmo é tão tóxico quanto ao composto original. O Endosulfan éter foi considerado o principal produto de desintoxicação, sendo encontrado nos rins, fígado e bilis.

\* DORTLAND *et alii*. Não publicado.

\*\* SCHOETTGER, R.A. Investigations in fish control. Toxicology of Thiodan in several fish and aquatic invertebrates, n. 35, 1970.

SCHOETTEGER\* citado por KHAN<sup>70</sup> encontrou grandes quantidades de resíduos de Endosulfan no fígado do peixe *Catotomus commersoni*. Observou que os metabólitos são formados neste órgão e excretados pela bÍlis.

MATTHIESSEN *et alii*<sup>83</sup> avaliaram o metabolismo do Endosulfan em peixes após a aplicação do mesmo para controle de mosca TseTse em Okavango, Botwana. Concluíram que a proporção do metabólito Endosulfan sulfato em peixe aumenta seis vezes comparado com os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  durante o período de aplicação, alertando que o Endosulfan sulfato é tão tóxico quanto ao produto original.

\* SCHOETTEGER, p. 73.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA

##### 3.1.1 Situação geográfica

O solo foi coletado no Centro de Produção e Experimentação Vila Velha, pertencente ao Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR, localizado na Região Centro-Sul do Estado do Paraná, no município de Ponta Grossa, rodovia do café, BR - 376, km 89, entre as coordenadas de 25°13' Latitude Sul e 50°01' Longitude Oeste com uma altitude de 880 m, fazendo parte da bacia hidrográfica do rio Tibagi.

##### 3.1.2 Geologia e relevo

A área faz parte do 2º Planalto Paranaense ou Planalto de Ponta Grossa, que se caracteriza por apresentar topografia suave, de colinas arredondadas e mesetas estruturais (MAACK<sup>75</sup>).

Geologicamente, a área é constituída de rochas sedimentares da era Paleozóica, período denoviano, pertencendo ao Grupo Paraná, formação furnas (BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral<sup>15</sup>).

A formação furnas consiste em arenitos esbranquiçados, localmente arroxeados, médios e grosseiros, regularmente selecionados, grãos angulares e sub-angulares, quartzosos e

com matriz caulínia. Secundariamente, ocorrem intervalos de pequena espessura de arenitos conglomeráticos, arenitos finos e siltitos argilosos, micáceos (SCHNEIDER *et alii*<sup>109</sup>).

### 3.1.3 Clima

Predomina na área do tipo climático Cfb de Koeppen, isto é, sub-tropical, super úmido, mesotérmico, com verões frescos e geadas severas demasiadamente freqüentes, sem estação seca, temperatura média do mês mais quente menor que 22°C, temperatura média do mês mais frio menor que 18°C. A precipitação média anual é de 1.400 a 1.500 mm (FUNDAÇÃO INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ<sup>42</sup>).

### 3.1.4 Solo

O solo já estudado pertence a classe Latossolo Vermelho Escuro Álico A moderado textura média, fase campo subtropical relevo suave ondulado, em área sob vegetação de reflorestamento de *Araucaria angustifolia*, implantado em 1952 (Figuras 1 e 2).

## 3.2 COLETA E PREPARO NO SOLO

No solo investigado, foram separados os horizontes A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> com as seguintes profundidades: 0 a 19 cm; 19 a 37 cm; 37 a 57 cm; maior que 57 cm respectivamente.

Foram coletadas amostras deformadas dos horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>; e amostras indeformadas, com anéis volumétricos dos horizontes A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>.



FIGURA 1. VISTA DA ÁREA DE COLETA



FIGURA 2. LOCAL DE COLETA



As amostras deformadas foram secas ao ar por três dias. Posteriormente foram destorroadas e peneiradas manualmente, utilizando a fração com diâmetro menor de 4 mm para montagem das colunas e a fração menor que 2 mm para as análises físicas e de fertilidade.

Para análises cromatográficas a metodologia está descrita no item 3.7.2.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

#### 3.3.1 Análises físicas

Todas as análises físicas foram feitas no horizonte A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> separadamente em Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), no Laboratório de Física do Departamento de Solos do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

3.3.1.1 Granulometria - A fração argila, foi determinada pelo método da pipeta, a fração areia (> 0,5 mm) por tamisação e a fração silte por diferença, segundo EMBRAPA<sup>30</sup>. A classificação textural foi determinada de acordo com o triângulo de classificação empregado pelo U.S.D.A., adotado pela Sociedade Brasileira do Solo (EMBRAPA<sup>30</sup>).

3.3.1.2 Densidade do solo (Ds) - A densidade do solo foi determinada, nas amostras indeformadas coletada a campo pelo método do anel volumétrico e nas amostras deformadas do solo após o peneiramento, pelo método da Proveta, segundo EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.1.3 Densidade de partículas (Dp) - A determinação da densidade de partículas foi feita pelo método do balão volumétrico, utilizando álcool etílico, segundo EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.1.4 Umidade atual - Determinada por gravimetria, secando as amostras em estufa de 105° - 110°C, utilizando três repetições (EMBRAPA<sup>30</sup>).

A umidade foi calculada pelas expressões:

$$u\% = \frac{ma}{ms} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{ma}{ms} \cdot ds \quad (2)$$

onde:

u = umidade % a base de peso;

$\theta$  = umidade % a base de volume;

ma= massa de água retida;

ms= massa de sólidos;

ds= densidade do solo.

3.3.1.5 Porosidade total ( %) - Foi calculada pela expressão:

$$\alpha\% = 1 - \frac{ds}{dp} \cdot 100 \quad (3)$$

onde:

$\alpha$  = porosidade % total;

ds= densidade do solo;

dp= densidade das partículas.

3.3.1.6 Curva característica de umidade do solo - Determinada em T.F.S.A. com três repetições, onde para as pressões 0,0058 MPa; 0,0319 MPa e 0,0968 MPa foi utilizada a panela de

pressão com placas de porcelana com porosidade ajustada para cada valor de pressão. Para as pressões de 0,290 MPa; 0,484 MPa e 1,1452 MPa, empregou-se a membrana de Richards com placa de cerâmica (EMBRAPA<sup>30</sup>).

3.3.1.7 Condutividade hidráulica do solo saturado - Determinada para o horizonte A. Foi calculada pela equação de Darcy:

$$q = -K_0 \frac{\Delta \Psi}{\Delta z} \quad (4)$$

onde:

$q$  = fluxo de água (cm/h);

$K_0$  = condutividade hidráulica do solo (cm/h);

$\frac{\Delta \Psi}{\Delta z}$  = gradiente de potencial total da água cm/cm.

### 3.3.2 Análises químicas

As análises foram feitas em T.F.S.A., para os horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> separadamente, no Laboratório de Fertilidade do Departamento de Solos do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

3.3.2.1 pH - Determinado em Cloreto de cálcio 0,01 M, 1:2,5 de acordo com a EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.2.2 Fósforo - Determinado colorimetricamente utilizado reagente de Molibdato de amônio e extrator de MEHLICH 1:10, segundo EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.2.3 Potássio - Determinado fotometricamente em fotômetro de chama marca NL - 2000 Digimed utilizando extrator de MEHLICH 1:10 (EMBRAPA<sup>30</sup>).



3.3.2.4 Carbono - Determinado pela oxidação da matéria orgânica por solução de Dicromato de sódio e ácido sulfúrico a frio com avaliação colorimétrica de acordo com QUAGGIO & RAIJ<sup>102</sup>.

3.3.2.5 Hidrogênio + Alumínio - Determinado segundo método S.M.P., citado por RAIJ & QUAGGIO<sup>103</sup>.

3.3.2.6 Cálcio + Magnésio - Determinado pelo método complexométrico, utilizando como extrator Cloreto de potássio 1 N de acordo com metodologia da EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.2.7 Alumínio - Determinado pelo método volumétrico, utilizando como extrator cloreto de potássio 1 N, segundo metodologia da EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.2.8 Teor de Matéria Orgânica - Calculado pelo produto da porcentagem de carbono pelo fator 1,724, de acordo com EMBRAPA<sup>30</sup>.

3.3.2.9 Valor S (soma das bases trocáveis)- calculado pela soma dos valores de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{K}^{+}$  extraíveis.

3.3.2.10 Valor T (capacidade de troca de cátions) - Calculado pela soma do valor S,  $\text{H}^{+}$  e  $\text{Al}^{+++}$  extraíveis.

3.3.2.11 Valor V (saturação de bases) - Calculado pela fórmula 
$$V\% = 100 \frac{S}{T}$$

(5)

3.3.2.12 Valor m (saturação em Alumínio) - Calculado pela

$$\text{fórmula: } m\% = 100 \frac{\text{Al}^{+++}}{S + \text{Al}^{+++}} \quad (6)$$

### 3.4 PREPARO E MONTAGEM DAS COLUNAS

#### 3.4.1 Preparo das colunas

Para a simulação do perfil do solo estudado, foram utilizados tubos de PVC de 3 polegadas, com 1,0 m de comprimento, seccionados verticalmente em duas partes, para facilitar posteriormente a amostragem.

As laterais seccionadas dos tubos foram vedadas com borracha e braçadeiras foram colocadas ao longo do mesmo para prender novamente as duas partes. A área da base da coluna foi de 41,85 cm<sup>2</sup>. Na parte inferior, foram presas telas finas de plástico e foi colocada sobre elas uma camada de 4 cm de areia de diâmetro maior que 2 mm (tratada previamente com solução de ácido clorídrico 10% por um dia, para purificação), com objetivo de evitar perdas de solo.

#### 3.4.2 Montagem das colunas

Para simulação do perfil em laboratório foram utilizados os horizontes A; B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> com profundidades ajustadas de 0 a 40 cm, 40 a 60 cm e 60 a 100 cm respectivamente.

De acordo com a densidade do solo de cada horizonte (calculada após o peneiramento), com a espessura correspondente e o raio do tubo, foi determinada a massa de solo de cada horizonte, necessária para completar o volume correspondente do tubo.

Em seguida, a quantidade de solo foi adicionada em partes de 500 g seguido de três batidas leves para compactação.

### 3.5 INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi instalado no Laboratório de Física do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Foram montadas nove colunas de solo e colocadas numa estante de madeira, com funis e recipientes de vidro âmbar na parte inferior, para coleta de líquido caso houvesse perda de água (Figura 3).

FIGURA 3. COLUNAS DE SOLO TRATADO



Para evitar a degradação do produto aplicado na parte superior das colunas, as mesmas foram cobertas individualmente com polietileno preto.

A temperatura ambiente do laboratório foi mantida em  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6 TRATAMENTOS

Cada coluna de solo recebeu um tratamento específico conforme Tabela 4.

A quantidade do produto foi o dobro da maior dosagem recomendada pelo fabricante, num total de 5 l/ha, proporcional a área superficial da coluna de solo. Portanto, cada dosagem corresponde a 2  $\mu\text{l}$  de Thiodan, que equivale a 684  $\mu\text{g}$  do ingrediente ativo Endosulfan. As quantidades necessárias eram obtidas do preparo de soluções diluídas a partir da concentração do produto comercial.

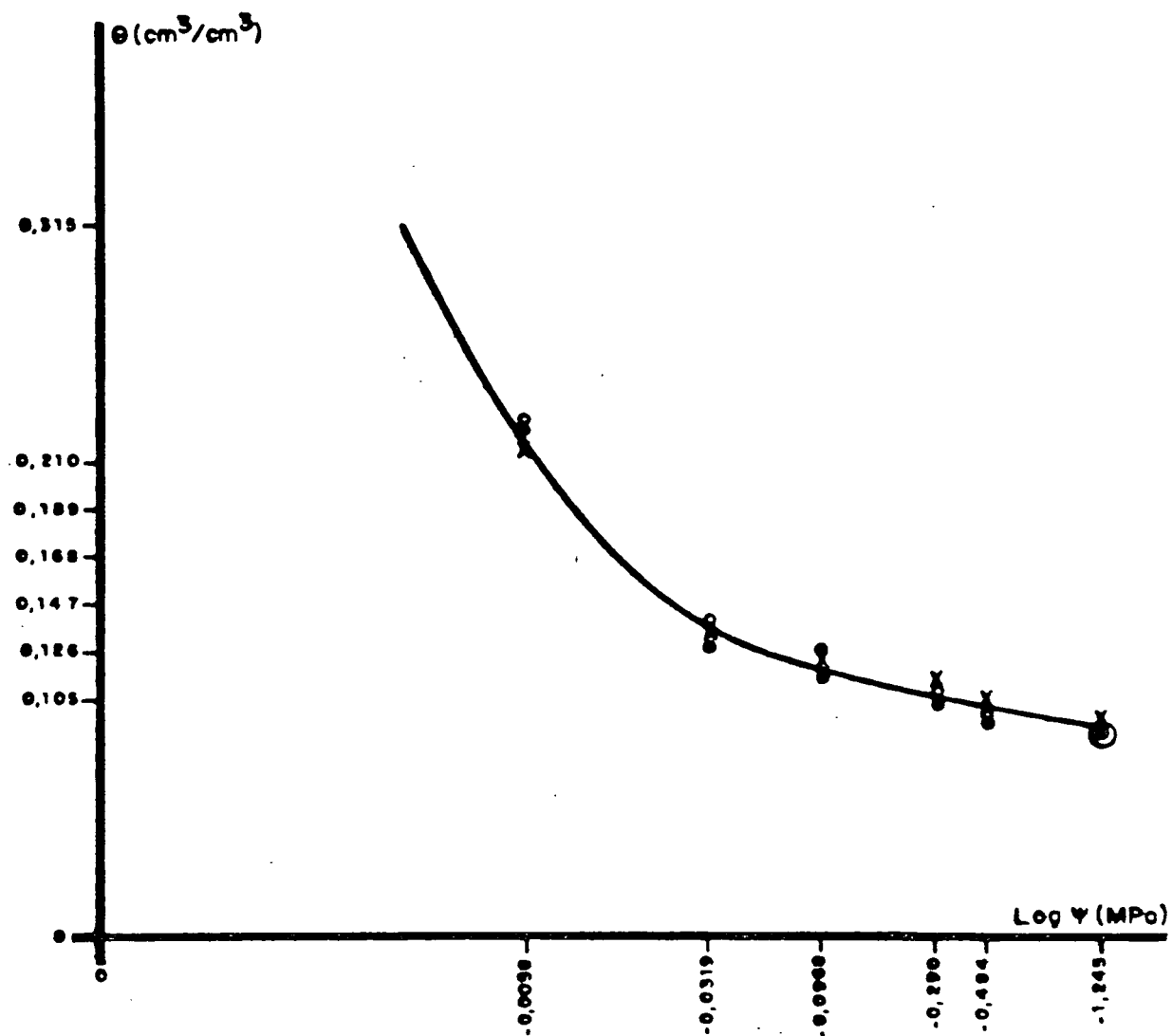
O produto foi aplicado nas colunas com o auxílio de uma peneira fina para que houvesse uma distribuição uniforme na superfície do solo.

As precipitações foram efetuadas em intervalos regulares, utilizando também peneira fina, em quantidade suficiente para manter o solo da coluna com água a uma energia de 0,0319 MPa a 0,0968 MPa. Estes valores foram determinados com base na curva característica de água das camadas de solo (Figura 4), com o objetivo de não saturar o solo em profundidade.

### 3.7 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

O estudo foi elaborado em três etapas: na primeira foram aplicados os tratamentos na coluna 1, 2, 3 e 4; na segunda foram aplicados os tratamentos na coluna 5, 6 e 7 e como última etapa foram aplicados os tratamentos 8 e 9 (Tabela 4).

FIGURA 4. CURVA CARACTERÍSTICA DE UMIDADE DO SOLO PARA OS  
HORIZONTES A, B<sub>1</sub> E B<sub>2</sub>



- = A
- × = B<sub>1</sub>
- = B<sub>2</sub>

TABELA 4. TRATAMENTO APLICADO POR COLUNA DE SOLO

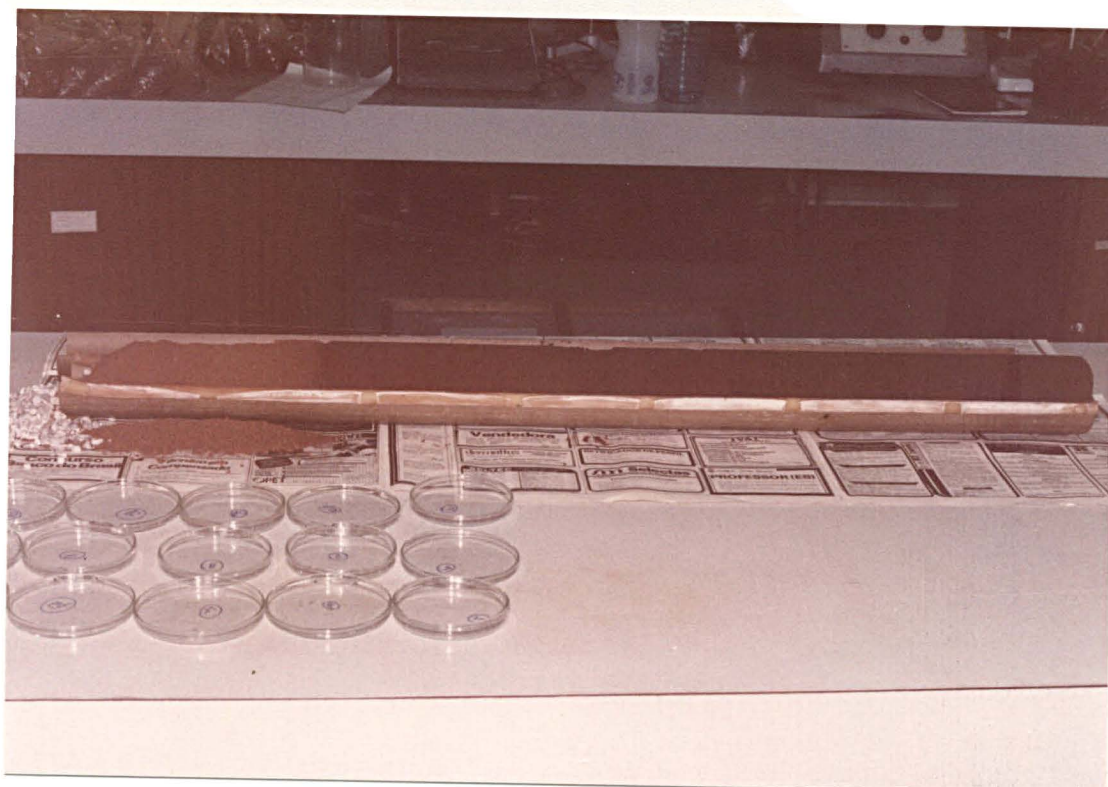
Coluna Tempo (Dias)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	684 µg	684 µg	684 µg	684 µg	1368µg	1368µg	1368µg	2052 µg	2052 µg
14	coleta	/	/	/	/	/	/	/	/
28	/	coleta	/	/	coleta	/	/	/	/
42	/	/	coleta	/	/	coleta	/	coleta	/
56	/	/	/	coleta	/	/	coleta	/	coleta

Este procedimento foi adotado para compatibilizar o número de amostras por coluna, com a capacidade laboratorial e o tempo útil recomendado para realização das determinações.

### 3.7.1 Amostragem do solo das colunas

Cada coluna de solo retirada, foi dividida em seis profundidades: 0 a 10 cm; 10 a 20 cm; 20 a 40 cm; 40 a 60 cm; 60 a 80 cm; 80 a 100 cm. Cada camada foi dividida em três amostras e em seguida homogeneizadas e peneiradas em malha de 1 mm. Em seguida, as mesmas foram acondicionadas em papel alumínio, colocadas em recipiente térmico e imediatamente levadas para o laboratório, onde eram congeladas em temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$  até serem analisadas, sempre respeitando o limite de tempo para estocagem de amostra de solo para análise de resíduo de organoclorados (GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS<sup>49</sup>). Em paralelo foi determinada a umidade de cada amostra de solo (Figura 5).

FIGURA 5. RETIRADA DE SOLO DA COLUNA





### 3.7.2 Análises cromatográficas

As análises de resíduo do Endosulfan - Thiodan no solo estudado foram realizadas no Laboratório de Cromatografia da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente - SUREHMA.

3.7.2.1 Metodologia de análise de resíduo de Endosulfan no solo - Foi utilizado o método analítico de resíduo de agroquímico no solo, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY<sup>32</sup>, para extração de inseticidas organoclorados no solo e pó caseiro, com modificações de acordo com as condições laboratoriais e as características do solo em estudo.

O princípio do método consiste na extração de amostras homogeneizadas contendo ou não agroquímicos organoclorados, juntamente com outras substâncias lipido-solúveis, através de uma extração contínua do tipo Soxhlet com acetona-hexano. A quantidade de solvente é removida através da evaporação em evaporador rotativo ou Kuderna-Danish. Os extratos do solo são ajustados a uma concentração apropriada para as análises determinativas através de cromatografia gasosa.

As substâncias interferentes como lipido-solúveis e outras são removidas do extrato através de sucessivos "clean-up" em colunas de florisil e óxido de alumínio. Na extração do solo em questão, as amostras em branco analisadas não apresentaram pigmentos, gorduras e outros compostos contaminados que pudessem trazer efeitos negativos, portanto o clean-up através do florisil pôde ser eliminado, evitando gastos de tempo e material, como diminuição da porcentagem da perda no processo.



3.7.2.2 Preparo da amostra - Na data da extração do resíduo, as amostras eram descongeladas à temperatura ambiente e homogeneizadas. O peso de cada amostra foi de 10 g, por ser uma medida que garante resultados interpretáveis. Em seguida cada amostra foi embalada com papel filtro previamente extraído.

3.7.2.3 Extração de resíduo do Endosulfan do solo - O papel filtro contendo a amostra foi colocado no extrator Soxhlet. Foi adicionada uma mistura de 1:1 (75 ml/75 ml) de acetona/hexano nos frascos de ebulição, contendo cada um seis pérolas de vidro. Em seguida, foi acoplado o aparato de extração, posicionado no banho maria e aquecido o suficiente para que resultasse num ciclo de cada 8 minutos ou 60 sifonadas num período de 8 horas. O número de ciclos é adequado para haver uma extração completa.

Completado o período de extração e esfriado o líquido, foi desacoplado o aparato de extração e as juntas entre o frasco e o extrator foram lavadas com alguns ml de hexano (Figura 6).

3.7.2.4 Concentração do extrato do solo - O extrato do frasco Soxlet foi transferido para um evaporador Kuderna-Danish e o frasco lavado com duas porções de 30 ml de hexano. O extrato foi evaporado até em torno de 5 ml e removido do banho maria até esfriar. Em seguida o extrato foi evaporado até 0,5 ml e resuspendido com 3 ml de hexano (Figura 7).

3.7.2.5 Injeção das amostras - Para a realização das análises foi utilizado o cromatógrafo CG 370, detetor de captura

FIGURA 6. EXTRAÇÃO DO ENDOSULFAN DO SOLO

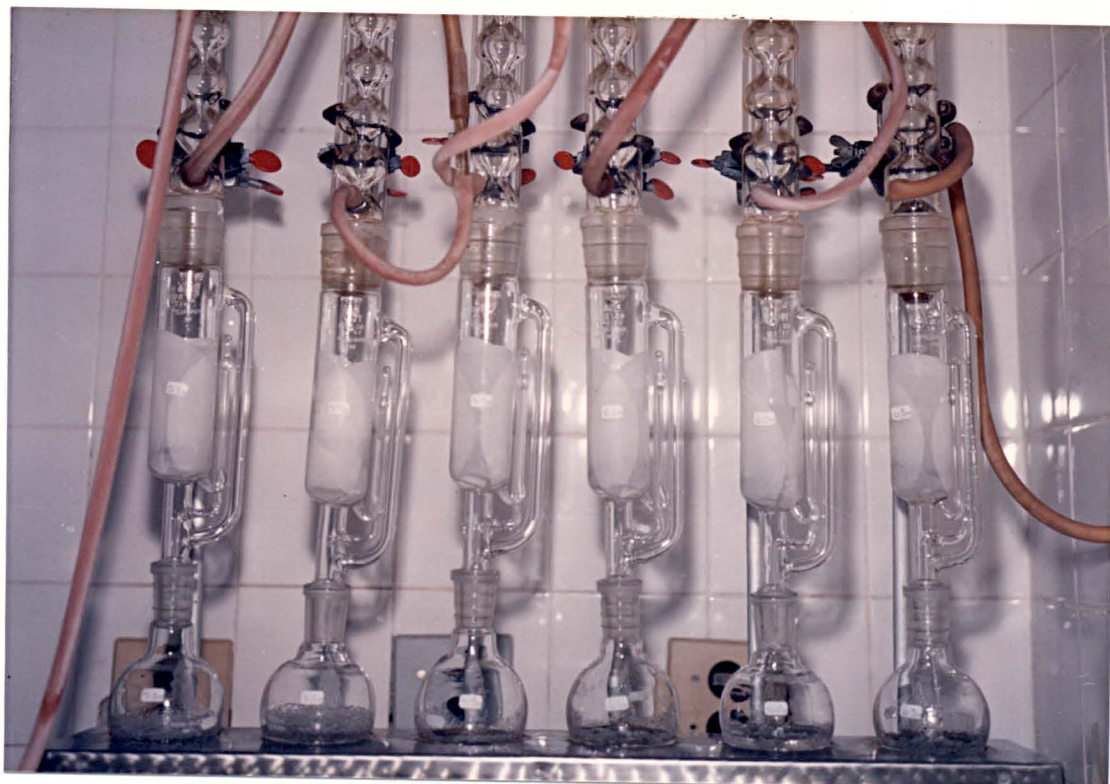


FIGURA 7. CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO DO SOLO



de elétron fonte de níquel 63 e a confirmação dos resultados e dos testes em branco em solo foi feita com o cromatógrafo Varian 3700, detetor captura de elétron fonte de níquel. Os padrões do ingrediente ativo Endosulfan utilizados foram importados da E.P.A.

As condições de trabalho foram as seguintes, com ajustes quando necessários:

a) CG 370

- coluna 1,5% + 1,95% de (O.V. 17 + QF1), cromossorb WHP 100-120 mesh
- temperatura da coluna 196°C
- temperatura do Detetor 245°C
- temperatura injetor 212°C
- fluxo: 46 ml/min
- velocidade do papel 40 cm/h

b) Varian 3700

- Coluna 4% + 6% de (SE-30 + QF1), cromossorb WHP 80-100 mesh
- temperatura coluna 202°C
- temperatura detetor 252°C
- temperatura injetor 215°C
- fluxo: 52 ml/min.

3.7.2.6 Teste em branco - o solo coletado no campo foi separado em horizonte A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> e em cada um foi efetuado uma análise de resíduo para verificar a presença ou não de agroquímicos.

3.7.2.7 Teste de recuperação - O teste de recuperação tem como objetivo principal avaliar o desempenho do método utilizado através da determinação da porcentagem de perda durante o processo analítico. Consiste na adição de padrões de componentes ativos conhecidos e de concentrações conhecidas na amostra analisada e seguir com o processo determinativo. O valor encontrado deve ser o mesmo da concentração dos padrões adicionados no início do processo, com perdas toleráveis de  $\pm 20\%$ , de acordo com o programa de controle de qualidade analítica deliberado pelo GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUO DE PESTICIDAS<sup>49</sup>.

No estudo em questão, o teste de recuperação foi feito nos horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> separadamente, com dois objetivos: obter a porcentagem de recuperação do ingrediente ativo Endosulfan do produto comercial Thiodan na concentração 7 mg/l e obter a porcentagem de recuperação do método utilizado através da adição dos padrões  $\alpha$ -endosulfan e  $\beta$ -endosulfan em duas concentrações de 4 ng/ $\mu$ l e 0,2 ng/ $\mu$ l.

3.7.2.8 Cálculo do cromatograma - O cálculo do padrão foi efetuado com a fórmula abaixo:

$$(\text{ng/cm}^2) = \frac{\text{Volume injetado no cromatógrafo } (\mu\text{l}) \times \text{concentração do padrão } (\text{ng}/\mu\text{l})}{\text{Altura do pico (cm)} \times \text{largura da meia altura (cm)}}$$

O cálculo da quantidade de resíduo do Endosulfan foi efetuado através da fórmula:

$$\text{ppb } (\mu\text{g/kg}) = \frac{\text{padrão (ng/cm}^2) \times \text{área da amostra (cm}^2) \times \text{volume do extrato } (\mu\text{l})}{\text{volume injetado (3 } \mu\text{l)} \times \text{quantidade da amostra (g)}}$$

### 3.8 DESLOCAMENTO VERTICAL DO ENDOSULFAN EM SOLO SATURADO

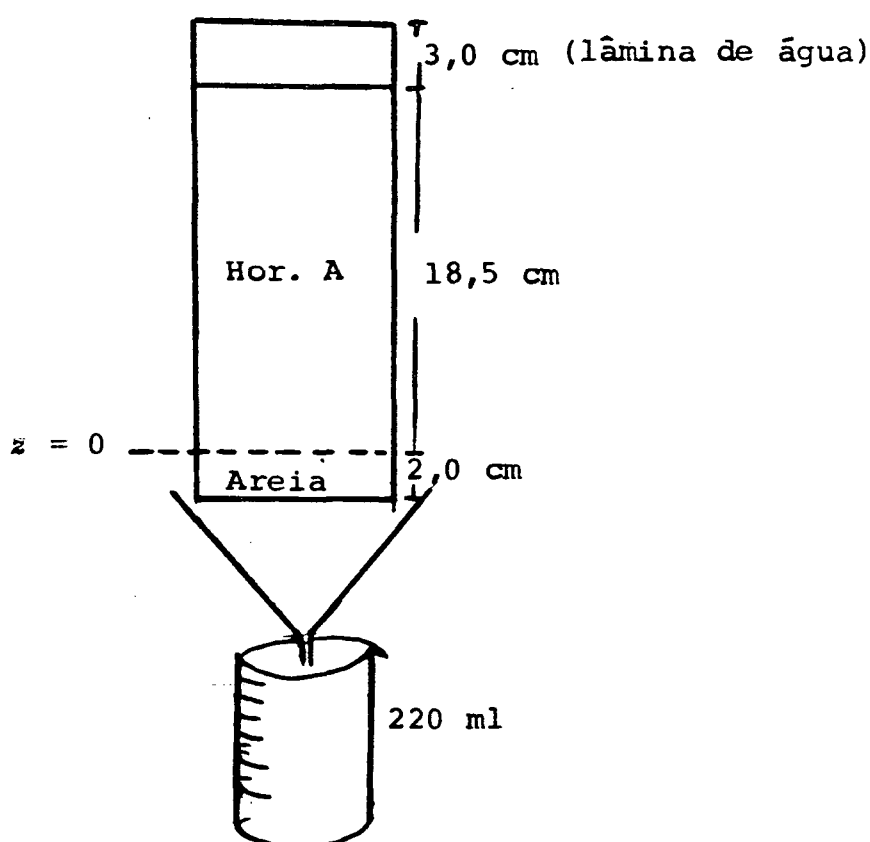
Após o estudo com base numa análise preliminar dos resultados, foi determinado o deslocamento do Endosulfan em condições de solo saturado.

#### 3.8.1 Preparo da coluna

Foi utilizado tubo de PVC de 40 mm com 20,5 cm de altura. Na parte inferior foi presa uma tela fina de plástico para evitar perda de material. Ainda na parte inferior do tubo, foi colocada uma camada de 2 cm de areia de diâmetro maior que 2 mm, previamente purificada.

O solo utilizado foi o horizonte A e a massa adicionada foi calculada em função da densidade do solo do citado horizonte e volume do tubo (Figura 8)

FIGURA 8. COLUNA DE SOLO SATURADO



### 3.8.2 Instalação do experimento

A coluna foi colocada num suporte de metal com entrada de água na parte superior. Na parte inferior foi colocado funil de vidro e copo de Becker para coleta de água.

A temperatura ambiente do laboratório foi mantida em  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.8.3 Tratamento

A quantidade de agroquímico foi também de 5 l/ha, proporcional a área superficial da coluna, o que equivale a 0,6  $\mu\text{l}$  de Thiodan ou seja 194  $\mu\text{g}$  do componente ativo Endosulfan.

O solo foi utilizado saturado.

### 3.8.4 Execução do experimento

O solo foi saturado e permaneceu 24 horas para atingir o equilíbrio. Em seguida, o agroquímico foi aplicado e esperou-se 24 horas. Passado este intervalo de tempo, o solo foi novamente saturado até atingir fluxo constante permanecendo assim por uma hora. Após este tempo, a entrada de água foi interrompida, e a coluna coberta com polietileno e esperou-se 24 horas para que houvesse a distribuição do produto ao longo da mesma.

### 3.8.5 Amostragem das colunas

A coluna de solo foi retirada intacta e foi dividida em quatro profundidades: 0 a 4,6 cm; 4,6 a 9,3 cm; 9,3 a 14,0 cm

e 14,0 cm a 18,5 cm. Cada camada foi homogeneizada, peneirada em malha de 1 mm, acondicionada em papel alumínio, colocada em recipiente térmico e levadas para o Laboratório de Cromatografia da SUREHMA, com as mesmas condições de armazenagem relatadas no item 3.7.1.

Em paralelo foi determinada a umidade de cada amostra de solo.

O volume de água lixiviada foi anotado em seguida foi transferida para um vidro âmbar e encaminhada para o Laboratório de Cromatografia para análise.

As análises cromatográficas foram realizadas conforme metodologia descrita no item 3.7.2.

### 3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para realização das análises cromatográficas foram considerados seis (6) experimentos; sendo que cada um foi analisado separadamente. O delineamento utilizado foi Inteiramente Casualizado.

As análises foram efetuadas em computador, pelo programa SYSTAT, segundo WILKINSON<sup>127</sup>, usando os módulos Data para médias e desvios padrões, STATS para teste F, Bartlett, HSD de Tukey e MGLH para análise de variância. O teste de Student foi realizado segundo GOMES<sup>44</sup>.

As Tabelas de análise de variância encontram-se no Apêndice 7.

### 3.10 CONSIDERAÇÕES DA METODOLOGIA ADOTADA PARA ANÁLISE DE RESÍDUOS

O produto Thiodan é um Concentrado Emulsionável contendo em média 350 g de Endosulfan por litro de produto.

Quando a embalagem permanece sem movimentação, pode ocorrer uma decantação do componente ativo no fundo do frasco e por ocasião da pipetagem do volume desejado, conforme a altura em que a pipeta for colocada dentro do frasco, a quantidade do princípio ativo contido na solução poderá variar. Por exemplo, caso a pipetagem for feita no fundo do vidro haverá uma maior quantidade de componente ativo no volume pipetado, devido a decantação do mesmo, alterando os resultados.

Em vista do supracitado foi feita uma diferenciação do teste com agitação e sem agitação do frasco de Thiodan. De acordo com a metodologia utilizada pelos técnicos do laboratório de formulação da TECPAR, esta agitação deverá ser efetuada durante 5 minutos para total homogeneização.

No estudo em questão, a retirada da alíquota do produto foi feita sem agitação do vidro até a coluna 5. A partir daí, efetuou-se a agitação por 5 minutos. O valor encontrado no teste de recuperação foi utilizado como fator de correção.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO

#### 4.1.1 Características físicas do solo

Na Tabela 5 são apresentadas as características físicas dos horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>. Analisando a granulometria, observa-se que o solo amostrado possui textura média, condição desejada para melhor demonstração de uma possível distribuição vertical do produto testado.

A densidade aparente variou da situação de campo para laboratório, provavelmente devido ao peneiramento efetuado no preparo do solo para montagem da coluna. Este fato também mostra a dificuldade de uma simulação da estrutura do solo à nível de laboratório, mesmo trabalhando com estrutura maciça.

A curva característica de umidade do solo foi semelhante para os horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>, conforme se nota na Figura 4.

Através da curva, pode-se observar que o fluxo de água é muito rápido quando o solo é submetido às pressões de 0,0058 MPa, diminuindo a velocidade à partir deste valor. Já, na pressão de 0,0319 MPa, o fluxo torna-se praticamente constante. Assim, como o objetivo do estudo era manter a umidade uniforme ao longo do perfil das colunas, sem que ocorresse

TABELA 5. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS HORIZONTES A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>

Características	A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
<u>Horizontes</u>			
Espessura (cm)	0-40	40-60	60-100
Granulometria (g/100 g)			
Areia grossa	53,9	45,4	41,2
Areia fina	19,4	23,8	23,0
Argila	18,9	22,5	27,6
Silte	7,8	8,3	8,2
Classe textural	franco arenoso	franco-argilo-arenoso	franco-argiloso
Textura	média	média	média
Densidade aparente			
Campo	1,29	1,30	1,26
Laboratório	1,12	1,13	1,07
Densidade das partículas	2,6	2,6	2,7
Porosidade total (%)	60,17	57,77	59,99

perdas de água por lixiviação, optou-se em executar o experimento com fluxo constante, isto é, com os valores próximos da umidade do solo quando submetido à 0,0319 MPa de pressão.

Analisando os valores de umidade apresentados na Tabela 6, pode-se concluir que apesar da quantidade de água estar maior daquela proposta inicialmente, a camada de 80 a 100 cm de profundidade de todas as colunas foi encontrada praticamente seca, atingindo o objetivo de evitar a perda de material por lixiviação.

#### 4.1.2 Características químicas do solo

Os resultados das determinações químicas efetuadas nos horizontes A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> encontram-se na Tabela 7.

O solo investigado possui teores baixos de Cálcio, Magnésio, Fósforo e Potássio, com alto teor de Alumínio, enquadrado como Álico. É um solo ácido, com pH em torno de 4,0 e com pouca quantidade de matéria orgânica, com exceção do horizonte A, que apresentou 1,1% de Carbono. Os valores encontrados são compatíveis com a unidade de mapeamento onde foi efetuada a coleta.

#### 4.1.3 Análises Cromatográficas

4.1.3.1 Teste em branco - Nas condições cromatográficas utilizadas não foi detectada presença de resíduo de agroquímicos nos três horizontes avaliados.

4.1.3.2 Teste de recuperação - Os resultados dos testes de recuperação se encontram na Tabela 8.

TABELA 5. UMIDADE DO SOLO ( $\theta$ ) EM DIFERENTES PROFUNDIDADES POR COLUNA

Coluna		01	02	03	04	05	06	07	08	09
Profundidade (cm)										
0	- 10	0,1416	0,1750	0,1746	0,1893	0,1871	0,2214	0,1867	0,2034	0,1910
10	- 20	0,1608	0,1825	0,1825	0,1894	0,1976	0,2075	0,1889	0,2081	0,1921
20	- 40	0,1681	0,1782	0,1828	0,1867	0,1837	0,1977	0,1930	0,202	0,1992
40	- 60	0,1955	0,1863	0,1852	0,1993	0,1767	0,1864	0,1876	0,1920	0,1898
60	- 80	0,1737	0,1632	0,1647	0,1694	0,1558	0,1607	0,1755	0,1633	0,1739
80	- 100	0,0357	0,0366	0,0614	0,0938	0,0449	0,0729	0,1334	0,0328	0,1095
$\bar{x}$		0,1679	0,1770	0,1779	0,1868	0,180	0,194	0,1863	0,1937	0,1892

TABELA 7. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HORIZONTES ESTUDADOS

Características													
Horizontes	pH	Al meq%	Ca + Mg meq%	P ppm	K ppm	meq%	C %	H+Al	MO %	S	T	V %	m %
A	4,0	1,4	1,1	1	20	0,05	1,1	2,75	1,89	1,15	3,9	29,49	54,9
B <sub>1</sub>	4,1	1,0	0,9	1	6	0,02	0,7	2,50	1,2	0,915	3,4	26,91	52,2
B <sub>2</sub>	4,2	0,8	0,9	1	4	0,01	0,4	2,28	0,69	0,9102	3,19	28,53	46,8

TABELA 8. PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE ENDOSULFAN PELO MÉTODO UTILIZADO DE ANÁLISE CROMATOGRAFICA

Produto utilizado	Concentração	Horizonte	Recuperação
Thiodan agitado	7 mg/ml	A	87,8
Thiodan sem agitar	7 mg/ml	A	114,6 *
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	4 ng/ $\mu$ l	A	99,06
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	4 ng/ $\mu$ l	B <sub>1</sub>	100,6 *
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	4 ng/ $\mu$ l	B <sub>2</sub>	121,8 *
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	0,2 ng/ $\mu$ l	A	82,02
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	0,2 ng/ $\mu$ l	B <sub>1</sub>	70,12
Endosulfan $\alpha$ e $\beta$	0,2 ng/ $\mu$ l	B <sub>2</sub>	76,07

\* Variação permitida de  $\pm 20\%$ , conforme GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUO DE PESTICIDAS<sup>49</sup>

## 4.2 DESLOCAMENTO VERTICAL DO ENDOSULFAN

Nas condições determinadas para o desenvolvimento da presente pesquisa, foi detectada presença de resíduos dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  endosulfan e do produto de degradação Endosulfan sulfato somente na profundidade de 0 a 10 cm nas nove colunas de solo analisadas, não sendo encontrado portanto nenhum resíduo nas profundidades inferiores a 10 cm (Tabela 9).

Resultados semelhantes foram apresentados por RAO & MURTY<sup>105</sup>, onde não houve penetração do Endosulfan e de seus metabólitos abaixo de quatro polegadas (10,16 cm), com 95% de presença até três polegadas.

No estudo de deslocamento vertical do Endosulfan em solo saturado, com fluxo de água constante por uma hora (Tabela 10), novamente foi obtido o mesmo comportamento, onde da quantidade total do produto aplicado na superfície da coluna, 95,85% foi detectado até 9,3 cm de profundidade; 2,09% de 9,3 a 14 cm e na água lixiviada detectou-se apenas 0,002  $\mu\text{g}$  de Endosulfan total ( $\alpha$ -endosulfan +  $\beta$ -endosulfan + Endosulfan sulfato).

Ainda na Tabela 10, nota-se que o  $\alpha$ -endosulfan foi detectado em maior quantidade na camada de 0 a 4,6 cm, com 125,57  $\mu\text{g}$ . Apesar de decrescer para 8,48  $\mu\text{g}$ ; 3,37  $\mu\text{g}$  e 3,23  $\mu\text{g}$  nas camadas seguintes, observando os valores proporcionais às quantidades de Endosulfan total, o  $\alpha$ -endosulfan aparece em maior porcentagem em todas as profundidades analisadas.

O isômero  $\beta$ -endosulfan apresentou resíduos em maior quantidade na camada de 0 a 4,6 cm, com 28,65  $\mu\text{g}$ , correspondendo a 18,47% do Endosulfan total encontrado. Nas profundidades

TABELA 9. QUANTIDADES DOS ISÔMEROS  $\alpha$  E  $\beta$ -ENDOSULFAN E DE ENDOSULFAN SULFATO DETECTADAS EM  $\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$  DE SOLO NAS COLUNAS ANALISADAS

Coluna	Tempo dias	Prof.* (cm)	Total Aplicado		Total Recuperado		$\alpha$ -endosulfan**		$\beta$ -endosulfan**		Endosulfan sulfato**	
			$\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$	%	$\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$	%	$\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$	%	$\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$	%	$\mu\text{g}/418,5 \text{ cm}^3$	%
1	14	0-10	684,0	100	681,85	99,69	439,435	64,45	70,00	10,265	172,42	25,285
2	28	0-10	684,0	100	381,473	55,77	66,666	17,483	55,30	14,510	25259,486	68,007
3	42	0-10	684,0	100	258,61	37,81	50,813	19,610	42,20	16,277	165,59	64,110
4	56	0-10	684,0	100	301,55	44,08	40,636	13,463	29,873	9,907	231,04	76,627
5	28	0-10	1368,0	100	1245,26	91,03	658,84	52,873	410,42	32,973	175,933	14,147
6	42	0-10	1368,0	100	1300,25	95,05	638,606	49,067	445,98	34,330	215,663	16,593
7	56	0-10	1368,0	100	402,10	29,40	234,90	58,427	54,253	13,493	112,933	28,077
8	42	0-10	2052,0	100	1409,376	68,69	581,613	41,227	543,803	38,617	283,916	20,153
9	56	0-10	2052,0	100	1185,066	57,75	555,33	47,590	349,376	27,463	280,36	24,587

\* Obs - não foi detectada presença de Endosulfan total nas profundidades maiores que 10 cm.

\*\* porcentagem em relação ao total recuperado.



TABELA 10. QUANTIDADES DOS ISÔMEROS  $\alpha$  E  $\beta$ -ENDOSULFAN E DE ENDOSULFAN SULFATO DETECTADOS  
NA COLUNA DE SOLO SATURADO, APÓS A APLICAÇÃO DE 194  $\mu\text{g}$

Profundidade (cm)	Horizonte	Endosulfan total		$\alpha$ -endosulfan		$\beta$ -endosulfan		Endosulfan sulfato	
		$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%
0 - 4,6	A	155,13	90,6	125,57	80,95	28,65	18,47	0,91	0,59
4,6 - 9,3	A	8,99	5,25	8,48	94,33	0,34	3,78	0,17	1,89
9,3 - 14,0	A	3,58	2,09	3,37	94,13	0,03	0,84	0,18	5,03
14,0 - 18,5	A	3,44	2,01	3,23	93,90	0,08	2,33	0,13	3,78
Total		171,14		140,65		29,1		1,39	

de 4,6 a 9,3 cm; 9,3 a 14,0 cm e 14,0 a 18,5 cm, seus valores decresceram para 0,34  $\mu\text{g}$ ; 0,03  $\mu\text{g}$  e 0,08  $\mu\text{g}$ , respectivamente. Estes resultados concordam com BYERS *et alii*<sup>18</sup> que concluíram que o  $\beta$ -endosulfan é mais fortemente adsorvido do que o isômero  $\alpha$ -endosulfan.

Com relação ao Endosulfan sulfato, sua presença foi mínima: 0,91  $\mu\text{g}$  na camada de 0-4,6 cm, o que corresponde a 0,59% do Endosulfan total encontrado. Observando a Tabela 10, a quantidade de resíduos de Endosulfan sulfato detectada foi maior que aquela detectada de  $\beta$ -endosulfan, nas camadas de 9,3 a 14,0 cm e 14,0 a 18,5 cm.

Como o tempo de execução do experimento com solo saturado foi de 48 h, da aplicação do produto até a retirada para análise cromatográfica, a presença de Endosulfan sulfato comprova o início da degradação do composto original, formado pelos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan já neste intervalo de tempo.

O fato do agroquímico Endosulfan permanecer nos primeiros 10 cm do horizonte A (Tabelas 9 e 10), apesar do solo estudado ser de textura média, demonstra que o fator umidade do solo não afeta a distribuição vertical do mesmo, ao contrário de McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>, que esperam que um produto seja mais adsorvido em solos secos do que úmidos. Os dados também discordam dos obtidos por HARRIS<sup>54</sup> que concluiu que a presença de umidade resultou na ativação de todos os inseticidas avaliados em solos minerais.

A independência da adsorção do Endosulfan em relação à umidade do solo é reforçada na análise dos resultados obtidos em condição de coluna de solo saturada de água (Tabela 10), onde mesmo com uma condutividade de 16,69 cm/h, determi-

nante de um fluxo rápido (ESTADOS UNIDOS. Soil Survey Staff<sup>34</sup>), não foi significativa sua lixiviação.

Os resultados encontrados corroboram com a afirmativa de BAILEY & WHITE<sup>7</sup>, que a relação solubilidade de um agroquímico com o grau de adsorção é geralmente inversa. Os dados também mostram que o grau de lixiviação do inseticida é correlacionado com a sua insolubilidade em água, visto que os produtos menos solúveis são menos lixiviados, concordando com EDWARDS<sup>26</sup>; McEWEN & STEPHENSON<sup>84</sup>. Deste modo, sendo o Endosulfan um composto insolúvel em água (WORTHING<sup>128</sup>; MAIOR-BODE<sup>77</sup>), sua lixiviação é dificultada.

Baseado na teoria de BAILEY & WHITE<sup>8</sup>, o fato do Endosulfan ser uma molécula não iônica e não polar, torna provável que a sua adsorção nas partículas de solo deva ocorrer por mecanismo físico, isto é, pela força de van der Waals. Os mesmos autores citam que esta força resulta em ligações fracas de curto alcance, e GREEN<sup>47</sup> afirma que a sua natureza aditiva resulta em atração considerável para grandes moléculas o que pode justificar a sua forte adsorção.

A não interferência da umidade no comportamento do composto estudado e a relativa quantidade de matéria orgânica do horizonte A (Tabela 7), faz com que se leve em conta a forma de adsorção chamada de "ligações hidrofóbicas", segundo WEED & WEBER<sup>124</sup> e KHAN<sup>70</sup>; onde muitas superfícies da matéria orgânica do solo são hidrofóbicas, ocorrendo aí adsorção de moléculas de agroquímicos não polares, sem competir com as moléculas de água.

KHAN<sup>70</sup> salienta que esta ligação deve ser responsável pela forte adsorção pela matéria orgânica de muitos produtos

organoclorados e também justifica a relativa independência da adsorção do agroquímico com umidade em solos com alto conteúdo de matéria orgânica.

Embora as amostras utilizadas tenham apenas 1,89% de matéria orgânica (Tabela 7), sua contribuição deve ser considerada na forte adsorção na superfície do solo. A fração argila também foi responsável pela retenção de resíduos tóxicos no solo pela grande área superficial dos minerais componentes, ocorrendo adsorção neste caso também pelas forças de van der Waals (BAILEY & WHITE<sup>7,8</sup>; WEBER & WEED<sup>123</sup>) em decorrência da neutralidade do Endosulfan.

O movimento do Endosulfan de baixo para cima, em direção à superfície do solo, pelo fluxo de massa da água e evaporação no processo de volatilização (SPENCER & CLATH<sup>113</sup>), é uma hipótese descartada; pois foram mantidas condições estáveis de temperatura, além da superfície da coluna ter permanecido coberta.

#### 4.3 DEGRADAÇÃO

Dos principais produtos de degradação do Endosulfan: Endosulfandiól, Endosulfan éter, Endosulfan sulfato, hidroxíendosulfan éter, Endosulfan lactona e hidroxíendosulfan lactona, o Endosulfan sulfato foi o único metabolito determinado analiticamente na execução deste estudo.

Este procedimento é justificado por ser o produto de degradação considerado mais importante do ponto de vista quantitativo, sendo sua presença detectada em muitos solos agrícolas estudados como foi demonstrado por CROCKETT *et alii*<sup>22</sup>;

CAREY *et alii*<sup>19</sup>; MILES & HARRIS<sup>92</sup>; VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> e na água conforme FRANK *et alii*\* citado por MORLEY<sup>94</sup>.

Do ponto de vista toxicológico, o Endosulfan sulfato é de extrema importância devido à sua DL<sub>50</sub> para ratos ser de 76 mg/kg de peso, mesmo valor encontrado para o isômero  $\alpha$ -endosulfan, que é produto original (KNAUF<sup>71</sup>). Para peixes o Endosulfan sulfato é da mesma maneira tão tóxica quanto ao produto original não sendo inclusive sua formação considerada um processo de desintoxicação por MATHIESSEN *et alii*<sup>83</sup> e RAO *et alii*<sup>104</sup>.

Outro agravante avaliado por MATHIESSEN *et alii*<sup>83</sup>, é que no peixe, o Endosulfan sulfato aumenta seis vezes no organismo proporcionalmente aos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan, no período de aplicação.

A degradação de um produto no solo pode ocorrer por processos químicos, fotoquímicos e biológicos (JURY *et alii*<sup>66</sup>). No caso em questão, a fotodegradação foi eliminada pois a entrada de luz ultra-violeta foi impedida por uma proteção de plástico escuro. Portanto a degradação do Endosulfan deve ter ocorrido biologicamente e/ou quimicamente.

O intervalo de comparação entre tempos e dosagens e o tempo máximo de 56 dias, utilizados para a execução desta pesquisa (Tabela 4) foi determinado segundo a capacidade laboratorial para analisar os resíduos, sendo que o planejamento foi efetuado baseado no número máximo de determinações possíveis de serem efetuadas, delegadas pelo órgão de apoio.

\* FRANK *et alii*, p. 55.

#### 4.3.1 Comparação da degradação do Endosulfan entre os diferentes tempos nas dosagens utilizadas

Na Tabela 11 e Figura 9, comparou-se em porcentagem, a quantidade de  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato encontrados em 14, 28, 42 e 56 dias após a aplicação de uma dosagem (684  $\mu$ g).

TABELA 11. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS A APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM CORRESPONDENTE A 684  $\mu$ g NOS TEMPOS DE 14, 28, 42 E 56 DIAS

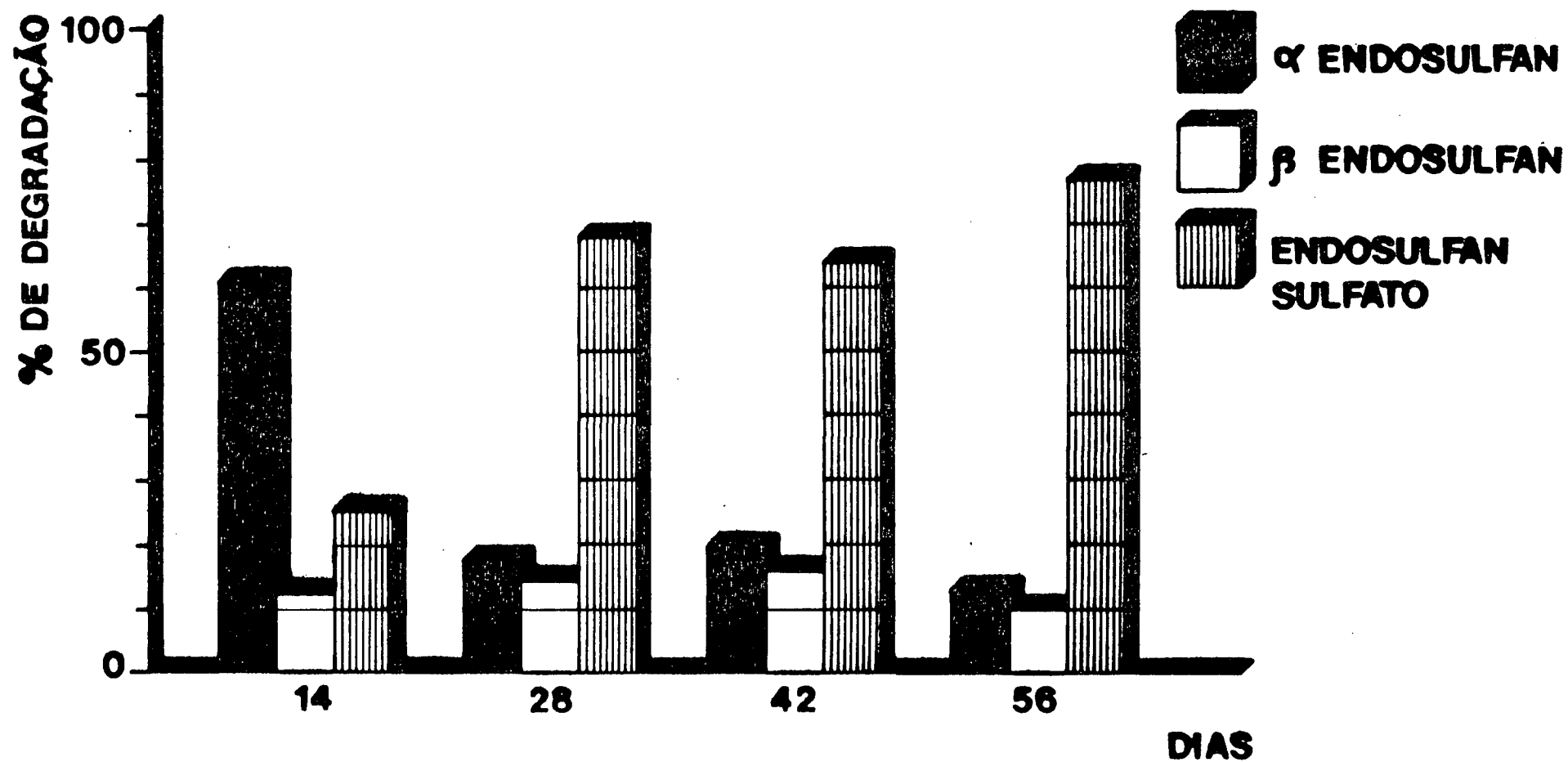
Dosagem	Tempo (dias)	$\alpha$ -endosulfan (%)	$\beta$ -endosulfan (%)	Endosulfan sulfato (%)
1	14	64,450 a*	10,265 b*	25,285 c*
1	28	17,483 b	14,510 a	68,007 b
1	42	19,610 b	16,277 a	64,110 b
1	56	13,463 c	9,907 b	76,627 a

\* Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando os dados, observa-se que as quantidades de isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan diminuíram ao longo do tempo ao contrário do metabólito Endosulfan sulfato.

O  $\alpha$ -endosulfan degradou mais rapidamente no 14º dia até o 28º dia, ocorrendo uma degradação não significativa estatisticamente no 42º dia, comparada com aquela ocorrida após 28 dias e atingindo a quantidade de 13,463% do Endosulfan total encontrado após 56 dias.

FIGURA 9. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO NA QUANTIDADE DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DO-  
SAGEM) APÓS 14, 28, 42 E 56 DIAS



Não houve diferença significativa na degradação do  $\beta$ -endosulfan quando se compara os tempos de 28 e 42 dias. Nos tempos de 14 dias e de 56 dias, a quantidade do isômero  $\beta$  analisado diminuiu mais rapidamente e de maneira semelhante.

Considerando que cada coluna recebeu a mesma quantidade de Endosulfan e que o isômero  $\alpha$ -endosulfan foi adicionado originalmente em maior proporção que o isômero  $\beta$ , percebe-se que aos 56 dias de observação, os dois compostos apresentam quantidades semelhantes, concordando com os resultados de CROCKETT *et alii*<sup>22</sup>, RAO & MURTY<sup>105</sup> e STEWART & CAIRNS<sup>118</sup> que comprovam que o  $\alpha$ -endosulfan degrada mais rapidamente que o  $\beta$ -endosulfan. Já VAN DYK & VAN DER LINDE<sup>121</sup> e WIEDL *et alii*<sup>126</sup> discordam, concluindo que os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan e o metabólito Endosulfan sulfato não apresentam diferença significativa de persistência no solo.

O Endosulfan sulfato apresentou uma formação uniforme ao longo do tempo sendo que não houve formação significativa do 28º até 42º dia.

Enfim, a degradação do Endosulfan total é maior nos primeiros 28 dias comportando-se similar até o 42º dia, apresentando diferença significativa no 56º dia.

Na Tabela 12 e Figura 10, são apresentadas as quantidades em porcentagem do  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato, encontradas em 28, 42 e 56 dias após a aplicação de duas dosagens (1.368  $\mu$ g).

A degradação do  $\alpha$ -endosulfan ocorreu de modo diferente nos três tempos estudados, quando utilizou-se duas dosagens.

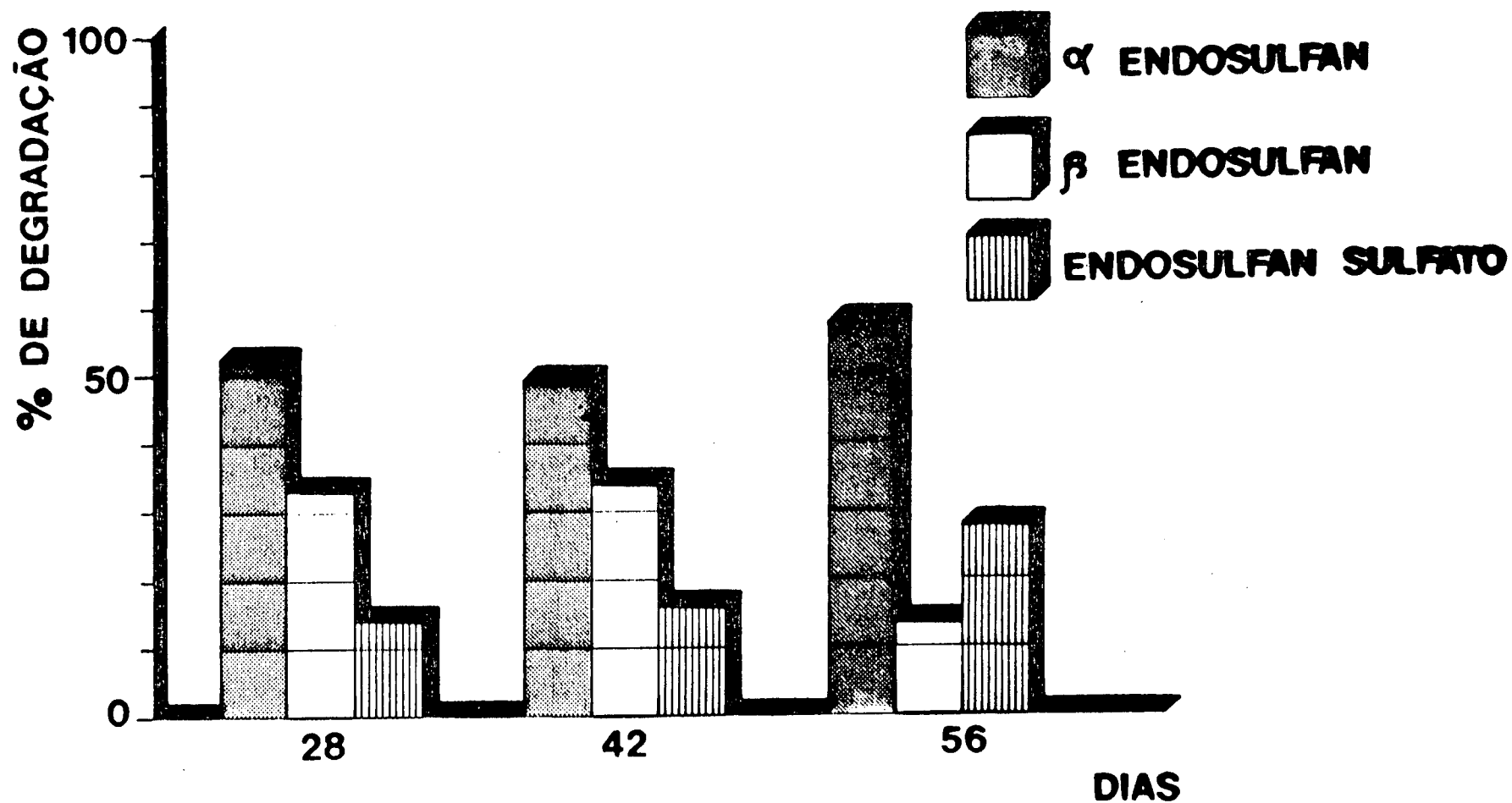


TABELA 12. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCON-  
TRADA APÓS APLICAÇÃO DE DUAS DOSAGENS CORRESPONDENTE A 1.368  $\mu$ g NOS TEMPOS  
DE 28, 42 E 56 DIAS

Dosagem	Tempo (dias)	$\alpha$ -endosulfan (%)	$\beta$ -endosulfan (%)	Endosulfan sulfato (%)
2	28	52,873 b*	32,973 a*	14,147 c*
2	42	49,067 c	34,330 a	16,593 b
2	56	58,427 a	13,493 b	28,077 a

\* Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

FIGURA 10. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NA QUANTIDADE DE 1.368  $\mu\text{g}$   
(DUAS DOSAGENS) APÓS 28, 42 E 56 DIAS



Seria esperado que após 56 dias de tratamento, o  $\alpha$ -endosulfan fosse detectado em valores menores, demonstrando que a decomposição aumenta proporcionalmente com o tempo, mas neste caso não ocorreu. MILES & MOY<sup>93</sup> indicaram em seu estudo de degradação microbiana do Endosulfan, a existência de uma interconversão entre  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan, maior de  $\beta$  para  $\alpha$ -endosulfan, o que explica o fato do  $\alpha$ -endosulfan aparecer em maior quantidade após 56 dias em comparação àquelas após 28 e 42 dias.

O isômero  $\beta$ -endosulfan não apresentou diferença na sua decomposição após os tempos de 28 e 42 dias, mas comparados com a quantidade após 56 dias, a diferença foi significativa, decrescendo para 13,493%.

O metabólito Endosulfan sulfato surgiu nos três tempos estudados, aumentando ao longo do tempo. Pode-se observar a diferença significativa entre os três tratamentos na Tabela 12. Neste tratamento, a sua formação foi mais lenta do que quando utilizou-se uma dosagem (Tabela 11 e Figura 9), onde após 56 dias, 76,627% do total recuperado é Endosulfan sulfato. Com duas dosagens, no mesmo tempo observado, 28,077% do total é Endosulfan sulfato.

Cabe salientar que quando se compara o total recuperado de 29,40% do total aplicado, no tratamento de duas dosagens após 56 dias (Tabela 9), com os valores de 91,03% e 95,05% correspondentes aos tempos de 28 e 42 dias, respectivamente, deve-se levantar a hipótese de erro experimental, uma vez que a coluna 7 foi repetida por perda de material durante a secagem do extrato no laboratório de cromatografia, e por ocasião da segunda repetição, houve defeito técnico no

no aparelho condicionador de ar do laboratório de Física do Solo, não sendo mantida temperatura constante por cinco dias. Como cada repetição do tratamento implicava num atraso de 56 dias na execução do experimento, além do elevado custo das análises cromatográficas repetidas, não houve possibilidade de refazer a coluna 7 pela terceira vez.

A Tabela 13 e Figura 11 mostram a percentagem média de  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato encontrada em 42 e 56 dias após a aplicação de três dosagens (2.052  $\mu$ g).

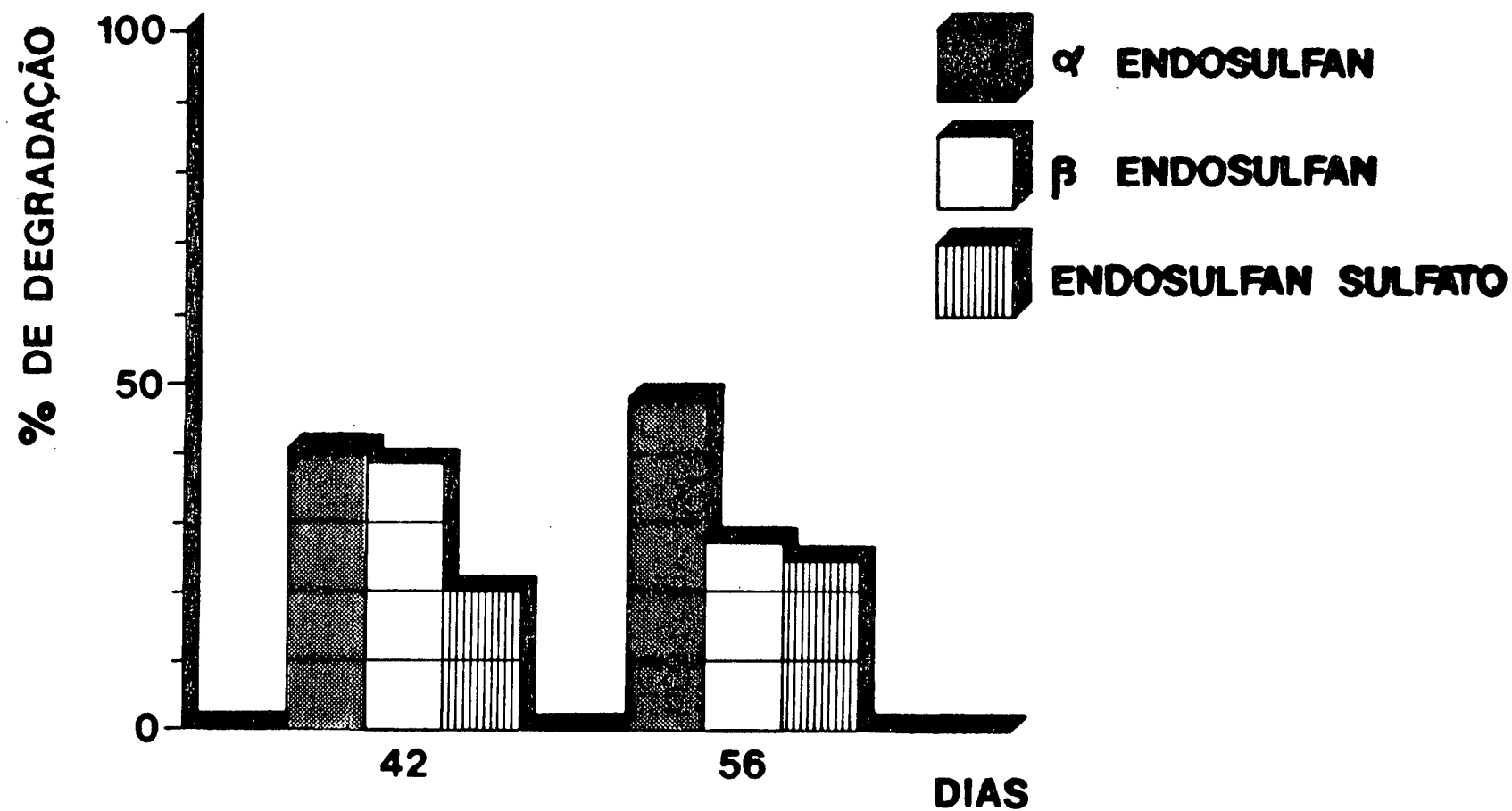
TABELA 13. PORCENTAGEM MÉDIA DO  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS A APLICAÇÃO DE TRÊS DOSAGENS CORRESPONDENTE A 2.052  $\mu$ g, NOS TEMPOS DE 42 E 56 DIAS

Dosagem	Tempo dias	$\alpha$ -endo-sulfan (%)	Teste t	$\beta$ -endo-sulfan (%)	Teste t	Endo-sulfan sulfato (%)	Teste t
3	42	41,227	1,424 ns	38,617	1,295 ns	20,153	1,121 ns
3	56	47,950		27,463		24,587	

ns - não significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Student.

Analisando os dados verifica-se que a degradação do composto estudado não apresentou diferença após 42 dias, comparada com aquela ocorrida após 56 dias, utilizando três dosagens, concordando com EDWARDS<sup>26</sup> que afirma que grandes quantidades de resíduos são degradados mais lentamente do que pequenas quantidades.

FIGURA 11. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NA QUANTIDADE DE 2052  $\mu\text{g}$   
(TRÊS DOSAGENS) APÓS 42 E 56 DIAS



#### 4.3.2 Comparação da degradação do Endosulfan entre as diferentes dosagens nos tempos estudados

A Tabela 14 e Figura 12, comparam a degradação do  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e formação do Endosulfan sulfato ocorrida entre uma dosagem e duas dosagens, após 28 dias de aplicação.

TABELA 14. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 28 DIAS, DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684  $\mu$ g) E DUAS DOSAGENS (1.368  $\mu$ g)

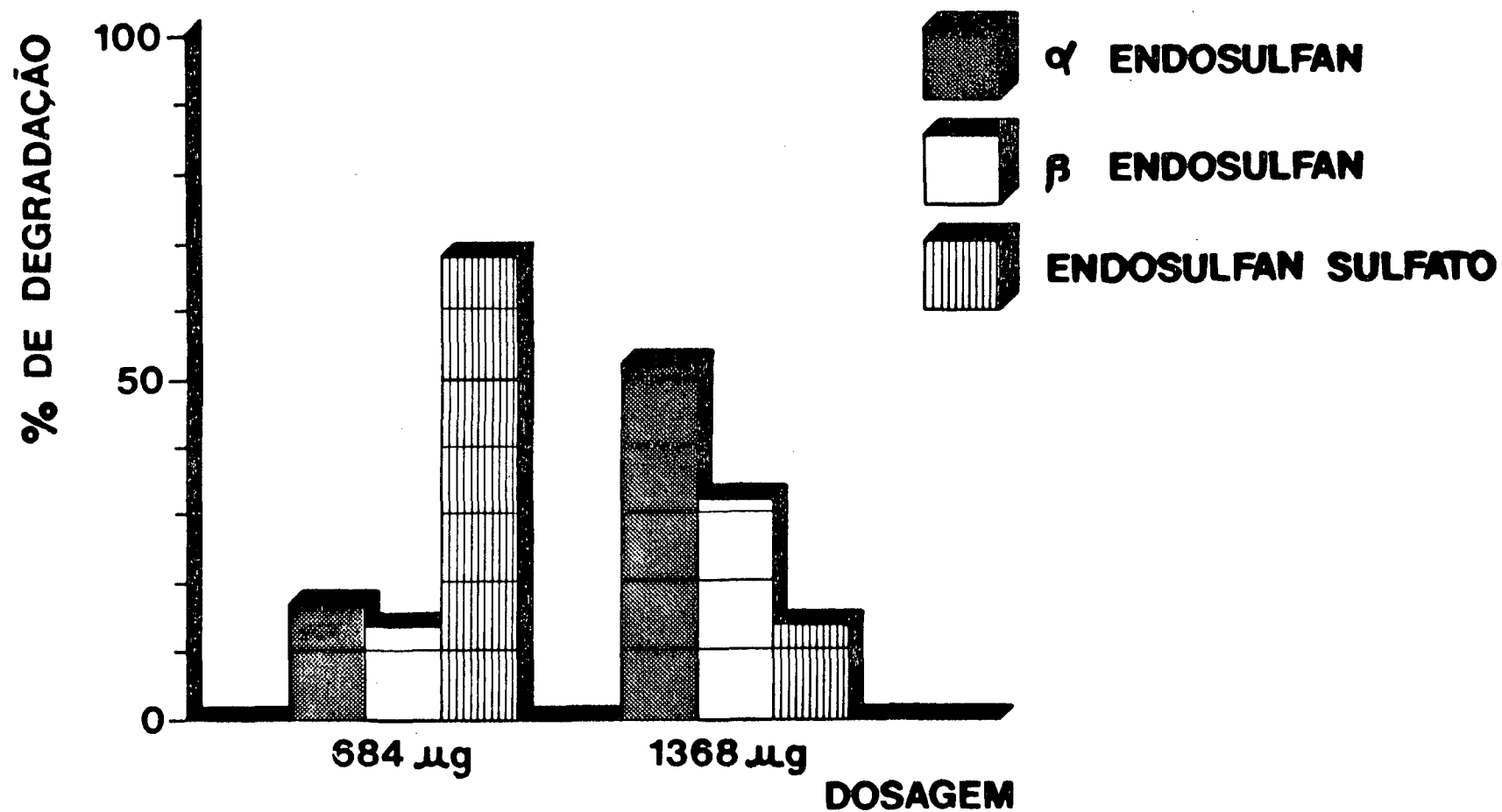
Dosagem	Tempo dias	$\alpha$ -endo-sulfan (%)	Teste t	$\beta$ -endo-sulfan (%)	Teste t	Endo-sulfan sulfato (%)	Teste t
1	28	17,483	35,59**	14,510	16,48**	68,007	53,35**
2	28	52,873		32,973		14,147	

\*\* Ao nível de 1%, houve diferença significativa entre os tratamentos, pelo teste de Student.

Conforme o teste estatístico, houve diferença significativa entre os dois tratamentos para os três compostos analisados.

Quando foi utilizada apenas uma dosagem, o  $\alpha$ -endosulfan degradou mais rapidamente no mesmo intervalo de tempo do que quando utilizou-se duas dosagens, sucedendo da mesma maneira com o  $\beta$ -endosulfan. Ainda, comprovando a maior velocidade de degradação na menor dosagem, o Endosulfan sulfato surge com 68,007% de quantidade enquanto que com duas dosagens, somente 14,147% aparece na forma de Endosulfan sulfato.

FIGURA 12. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM) E 1.368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 28 DIAS



A Tabela 15 e Figura 13 mostram a comparação da degradação ocorrida do  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e formação do Endosulfan sulfato entre as três dosagens utilizadas após 42 dias da aplicação.

TABELA 15. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 42 DIAS DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684  $\mu$ g), DUAS DOSAGENS (1.368  $\mu$ g) E TRÊS DOSAGENS (2.052  $\mu$ g)

Dosagem	Tempo (dias)	$\alpha$ -endosulfan (%)	$\beta$ -endosulfan (%)	Endosulfan sulfato (%)
1	42	19,610 c*	16,277 c*	64,110 a*
2	42	49,067 a	34,330 b	16,593 c
3	42	41,227 b	38,617 a	20,153 b

\* Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Os isômeros estudados degradaram diferentemente nos três tratamentos, nas colunas de solo analisados após 42 dias. O  $\alpha$ -endosulfan e o  $\beta$ -endosulfan aparecem em menor quantidade com uma dosagem (19,610%; 16,277% respectivamente), em proporção a maior quantidade formada de Endosulfan sulfato (64,110%).

Já utilizando duas e três dosagens o Endosulfan sulfato aparece em menor quantidade (16,593% e 20,153%) demonstrando uma degradação mais lenta dos produtos de origem nestes casos.

Na Tabela 16 e Figura 14 estão expostos os dados comparativos em porcentagem de  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan e Endosulfan sulfato entre as três dosagens utilizadas após 56 dias de aplicação.



FIGURA 13. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM), 1.368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) E 2.052  $\mu\text{g}$  (TRÊS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 42 DIAS

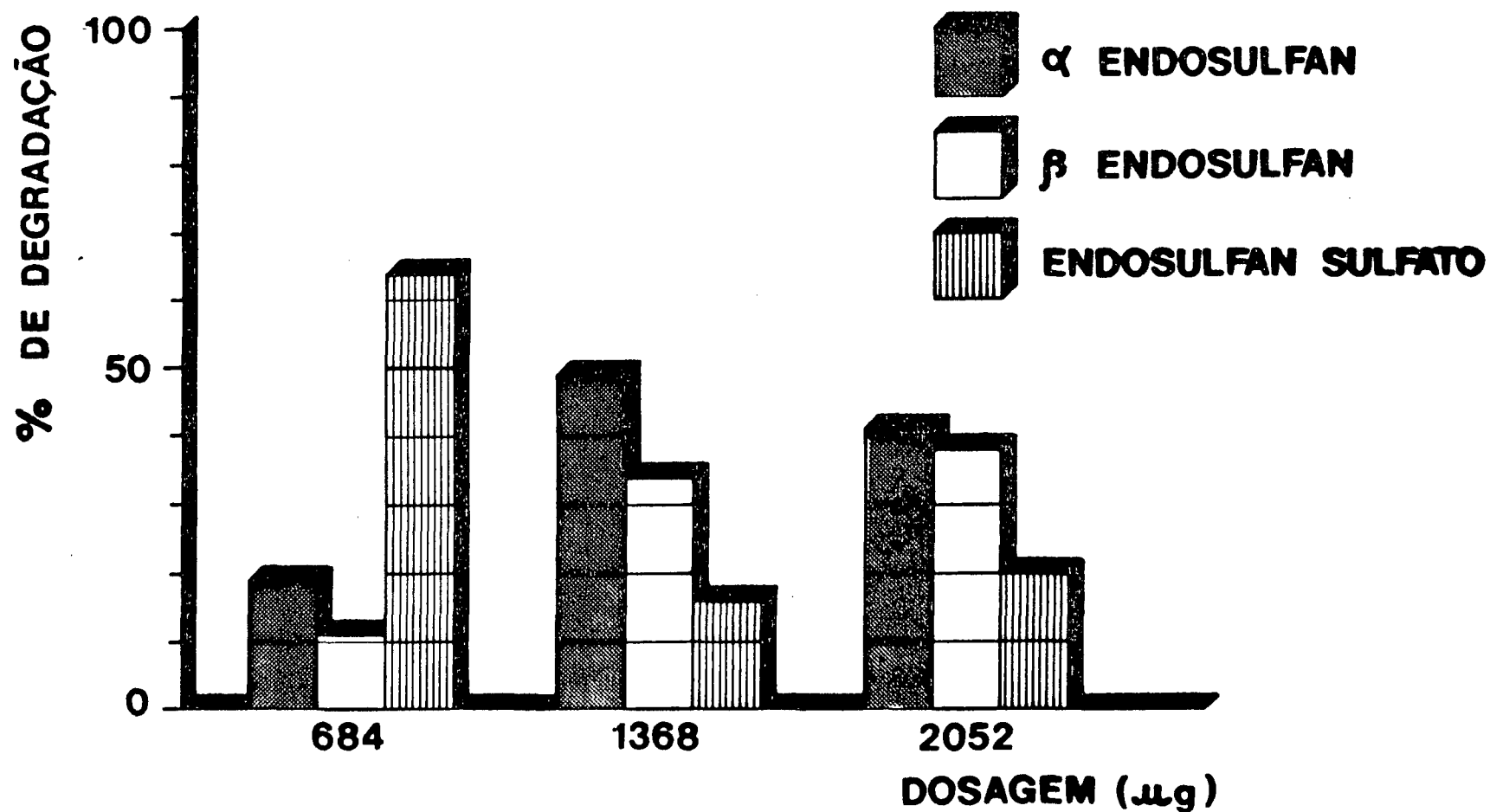
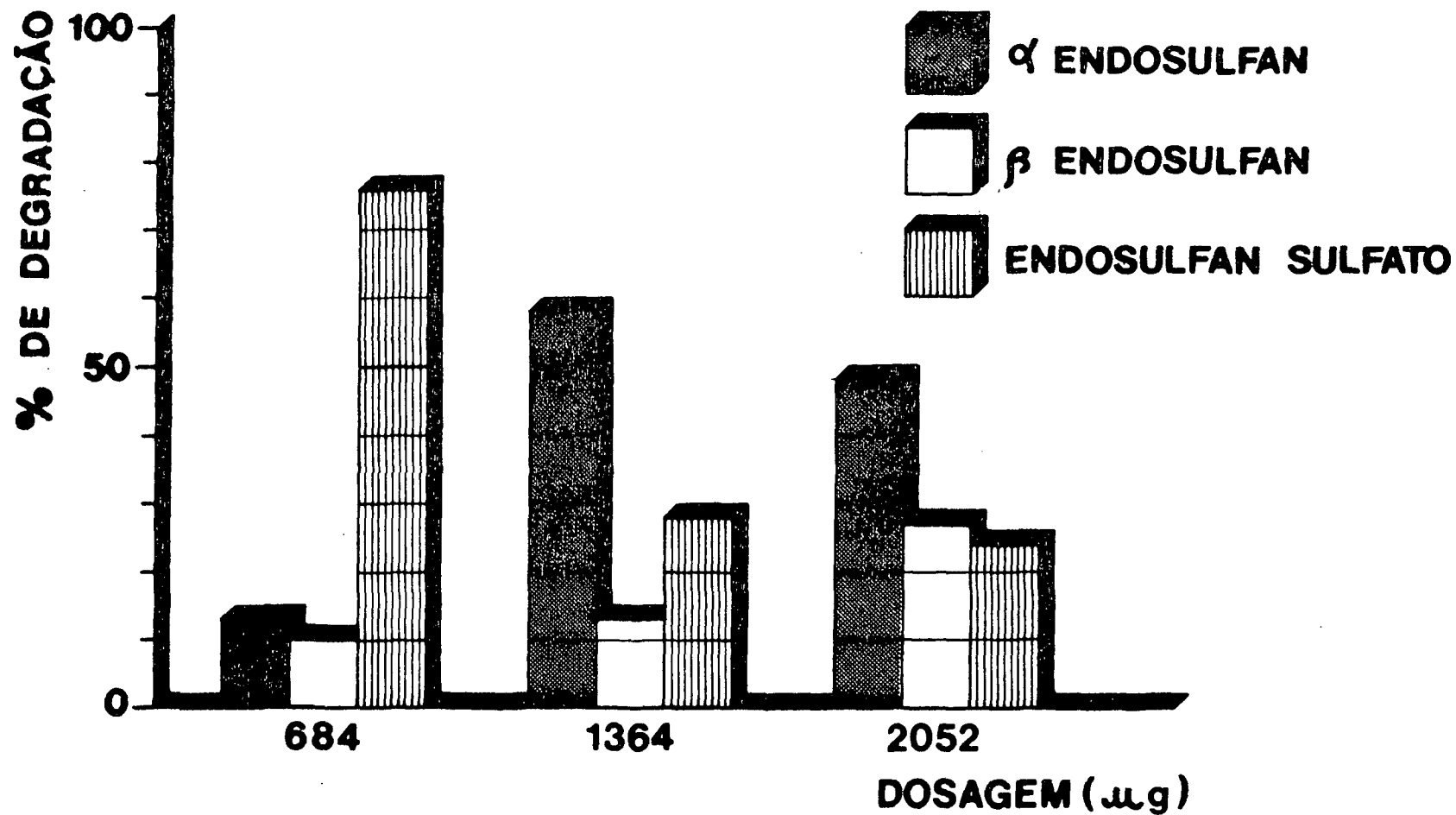


TABELA 16. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCON-  
TRADA APÓS 56 DIAS DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684  $\mu$ g), DUAS DOSAGENS (1.368  $\mu$ g)  
E TRÊS DOSAGENS (2.052  $\mu$ g)

Dosagem	Tempo (dias)	$\alpha$ -endosulfan (%)	$\beta$ -endosulfan (%)	Endosulfan sulfato (%)
1	56	13,463 b*	9,907 a*	76,627 a*
2	56	58,427 a	13,493 a	28,077 b
3	56	47,950 a	27,463 a	24,587 b

\*Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

FIGURA 14. PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN NO SOLO, NAS QUANTIDADES DE 684  $\mu\text{g}$  (UMA DOSAGEM), 1.368  $\mu\text{g}$  (DUAS DOSAGENS) E 2.052  $\mu\text{g}$  (TRÊS DOSAGENS) DE COMPONENTE ATIVO APÓS 56 DIAS



Para o isômero  $\beta$ -endosulfan, não houve diferença significativa entre os tratamentos, demonstrando que a sua degradação estabiliza após um certo tempo, independente da dosagem inicial aplicada.

Nota-se também que não houve variação na degradação do  $\alpha$ -endosulfan, com duas ou três dosagens quando comparada com uma dosagem, o mesmo acontecendo com o Endosulfan sulfato.

## 5 CONCLUSÕES

- O Endosulfan não apresentou deslocamento vertical no solo estudado, mesmo em condições de saturação, permanecendo fortemente adsorvido nas partículas de solo da superfície;

- Como o Endosulfan é um composto muito utilizado no Estado do Paraná para tratamento fitossanitário das culturas de algodão e soja, uma vez aplicado, poderá atingir o solo e permanecer adsorvido nas partículas de superfície, tornando-o suscetível ao transporte pelo escoamento superficial pelo processo de erosão hídrica, podendo alcançar os cursos d'água, causando danos ao ambiente aquático;

- Os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endosulfan degradam para a forma Endosulfan sulfato, persistindo após os 56 dias, tempo limite do estudo, o que leva à conclusão de que sendo este metabólito tão tóxico quanto ao composto original, sua presença no solo e na água deve ser julgada como perigo potencial para o ambiente e não deve ser tratado como processo de desintoxicação;

- Em relação à quantidade de produto no solo, quanto maior a dosagem utilizada, menor a velocidade de decomposição

e maior o tempo para ocorrer a degradação. A degradação do isômero  $\alpha$ -endosulfan é mais rápida que o isômero  $\beta$ -endosulfan;

- o tempo é um fator de degradação passivo do Endosulfan, interagindo paralelamente com os processos de transformações químicas e biológicas de degradação.

## SUMMARY

The vertical displacement of the Endosulfan was investigated in PVC columns 100 cm length, in a simulated profile of Latossolo Vermelo Escuro (Rhodic Ferralsol), mean texture. The commercial product used was Thiodan CE. The behavior of three different doses: 684  $\mu\text{g}$ , 1368  $\mu\text{g}$  and 2052  $\mu\text{g}$ , after 14, 28, 42 and 56 days, was evaluated. The isomeric  $\alpha$ - and  $\beta$ - endosulfan and the oxidative degradation product, Endosulfan sulphate, were analyzed by gas liquid chromatography equipped with electron capture detector Ni-63 at 6 depths: 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm and 80-100 cm. The Endosulfan did not present vertical displacement, remaining strongly adsorbed in the soil particles of the first 10 cm of the A horizon. Even in water saturated soil, approximately 95% of the total product applied was retained in the superficial layer to 9,3 cm of profundity. The three compounds determined persisted through the 56 days of the experiment and in this period the Endosulfan sulphate formation was increasing proportionally to the degradation of the isomeric  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan. The higher the dose utilized, the longer the time necessary for the total degradation of Endosulfan. The results of this investigation show that there are risks of Endosulfan damage in an aquatic environment because of its horizontal displacement in the soil surface related to the erosive process. The transformation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -endosulfan isomeric to Endosulfan sulphate must not be considered as a detoxication process because it is as toxic as the original compounds.

## APÊNDICES



APÊNDICE 1

PORTARIA Nº 329, DE 03 DE SETEMBRO DE 1985,  
MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

# Ministério da Agricultura

## GABINETE DO MINISTRO

PORTARIA Nº 329, DE 02 DE SETEMBRO DE 1985

O Ministro de Estado DA AGRICULTURA, no uso das atribuições que lhe confere o Capítulo VI e, especificamente, o Art. 143 do Regulamento aprovado pelo Decreto nº 24.114, de 12 de abril de 1934, e considerando a necessidade de resguardar a saúde humana e animal e o meio ambiente da ação de agrotóxicos, comprovadamente de alta persistência e/ou periculosidade resolve:

1º - Proibir, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária, dentre outros:

ALDRIN, BHC, CANFENO CLORADO (TOXAFENO), DDT, DODECACLORO, ENDRIN, HEPTACLORO, LINDANE, ENDOSULFAN, METOXICLORO, NONACLORO, PENTACLOROFENOL, DICOFOL e CLO-ROBENZILATO.

Parágrafo Único - constituem exceção à proibição constante deste artigo:

- a) o uso de iscas formicidas à base de Aldrin e Dodecacloro;
- b) o uso de cupinícidias à base de Aldrin para o emprego em florestamento e reflorestamento;
- c) o uso dos referidos produtos quando aplicados pelos órgãos públicos competentes, em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias;
- d) o uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária - SNAD - do Ministério da Agricultura.

2º - Admitir a comercialização, o uso e a distribuição de produtos do princípio ativo PARAQUAT somente sob a forma de venda aplicada.

3º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação, revogando disposições em contrário.

PEDRO SIMON

APÊNDICE 2

PORTARIA Nº 95, DE 22 DE NOVEMBRO DE 1985,  
MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

## Ministério da Agricultura

### SECRETARIA NACIONAL DE DEFESA AGROPECUÁRIA

PORTARIA Nº 95, DE 21 DE NOVEMBRO DE 1985

O SECRETÁRIO NACIONAL DE DEFESA AGROPECUÁRIA, no uso das atribuições que lhe são conferidas pela letra "d" do parágrafo único da Portaria Ministerial nº 329, de 02 de setembro de 1985, alterada pela Portaria Ministerial nº 424, de 07 de Novembro de 1985. RESOLVE:

Art. 1º - Autorizar, em caráter emergencial, a comercialização, a distribuição e o uso dos produtos que contenham os princípios ativos "ENDÓ SULFAN", nas culturas de café, cacau, algodão e soja, e "DICOPOL", nas culturas de citrus e algodão, respeitadas as indicações de uso aprovadas.

Parágrafo Único - A comercialização dos produtos de que trata esta Portaria, quando feita diretamente aos produtores das culturas mencionadas neste artigo, somente poderá ser efetuada através de venda controlada, assim entendida aquela realizada mediante receituário agrônomo.

Art. 2º - Não será permitido o uso desses produtos quando houver risco de contaminação de mananciais, rios, lagos e outros cursos d'água.

Art. 3º - Esta Portaria entrará em vigor na data de sua publicação.

JOÃO DE ASSIS DALLE ORE

(Of. nº 140/85)

### APÊNDICE 3

LAUDO DO TESTE DE FORMULAÇÃO DO THIODAN CE



ESTADO DO PARANÁ

# INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ

Rua dos Funcionários, 1357 - Tel (041) 252-6211 - C.P. 357 - Telex 415321-IBPT  
CGC 77.964.393/0001-88 CEP 80.000 - CURITIBA - PARANÁ - BRASIL

## CERTIFICADO OFICIAL

Nº 63698  
40.296

REMETENTE: SEAG - DEFIS - DEFESA SANITÁRIA VEGETAL.

ENDEREÇO: Rua dos Funcionários, n.º 1.559 - Curitiba - Pr.

TERMO DE FISCALIZAÇÃO N.º - 6348

MATERIAL: THIODAN CE

PROCEDÊNCIA: Ponta Grossa

ORGÃO FISCALIZADO: COOP.AGRÍCOLA DE COTIA-COOP.CENTRAL

FABRICANTE: HOECHST DO BRASIL - QUÍMICA E FARMACÊUTICA S.

N.º DA AMOSTRA NA D.S.V.: AD-104

A PRESENTE ANÁLISE TEM SEU VALOR RESTRITO SOMENTE À AMOSTRA ENTREGUE NO INSTITUTO.  
O PRESENTE CERTIFICADO É EMITIDO EM 2 VIAS ORIGINAIS RESPONDENDO O INSTITUTO APENAS  
PELA VERACIDADE DESTAS VIAS.

### COMPOSIÇÃO DECLARADA:

Endosulfan----- 350 g/l

### RESULTADO ENCONTRADO:

Análise realizada pelo Método de Cromatografia com Gás.

Endosulfan----- 342 g/l


Densidade a 20°C----- 1,058 g/ml

### CONCLUSÃO:

O resultado encontrado está dentro das tolerâncias permitidas para a  
determinação desse defensivo agrícola.

Curitiba, 11 de junho de 1986

  
DALVIR LOURIVAL WASTNER JR.  
Téc.Quím.CRO/9a 09400130

  
LUNA IDÁLIA PINHEIRO  
Eng.Quím.CREA/PR 8466/D  
Coord.Ativ.Defensivos Agrícolas

dm.-

APÊNDICE 4

PORTARIA Nº 13, DE 14 DE MARÇO DE 1983,  
MINISTÉRIO DA SAÚDE, S.N.V.S.

Tolerâncias provisórias:

## FRUTOS

maçã, pera, marmelo..... 5 ppm 30 dias(3)

## ALIMENTOS PARA ANIMAIS

matagems.....1000 ppm 30 dias(4)

## OUTROS PRODUTOS

ma de açúcar..... 2 ppm (5)

mel.....ME (6) 60 dias

leite.....UMA (6) -

cachaça.....ME (6) -

a)

1) - Não especificado por ser de uso até a fase de emborrachamento.

2) - Não especificado por ser de uso desde a fase pre-emergência até o milho atingir uma altura de 25 cm.

3) - Uso somente permitido na forma de amina em jato dirigido.

4) - Intervalo entre a última aplicação e o pasteio.

5) - Não especificado por ser de uso em pré e pós-emergência até 03 meses após o plantio ou corte.

6) - ME - Não estabelecido por falta de dados.

7) - Uma - Uso não alimentar

8) - Sal: sódico.

alcalonamina

dimetilamina

trietilamina

trisopropanolamina

Esteres: butílico

iso-butílico

iso-propílico

iso-octílico

iso-amílico

, butoxietanol

butoxiglicólico

propilenoglicolbutileter

Classificação toxicológica provisória:

formulação	classe
T	II (T)
L	III (C)
PS	III (C)

Emprego como produto domissanitário: não autorizado

## E-01 EDIFENTÓS

Nome técnico ou comum: EDIFENTÓS (Edifenphos).

Sinonímia: Binosan (R)

Nome químico:

O-etil-S,S-difenil-ditiofosfato

Fórmula bruta:

 $C_{14}H_{15}O_2P_2S_2$ 

Classe: Fungicida fosforado orgânico

Emprego agropecuário: autorizado

Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas em culturas de arroz.

Tolerâncias provisórias intervalo de segurança

Arroz (na casca)..... 5 ppm 14 dias

Arroz (sem casca).....0,1 ppm -

Arroz (polido).....0,2 ppm -

Classificação toxicológica provisória:

formulação	classe
T	II (T)
P	II (acima de 50)
	III (entre 19 e 21)
	IV (até 19)
CE	II (C)

Emprego como produto domissanitário: não autorizado.

## E-02 ENDOSSULFAN

Nome técnico ou comum: ENDOSSULFAN, (Endossulfan)

Sinonímia: Endosulfan (R) Endosulfan (R)

e) Nome químico:

6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-9-metano-2,4,3-benzodioxatiazepin-3-óxido.

d) Fórmula bruta:

 $C_{12}H_8Cl_6O_3$ 

e) Classe: Inseticida fitossanitário organoclorato.

f) Emprego agropecuário: autorizado

Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas de culturas de alfafa, algodão, arroz, batata, bulbos, café, cana de açúcar, citros, cucurbitáceas, frutas em geral, hortaliças, leguminosas, milho, soja e trigo.

Tolerância: Intervalo de segurança

BULBOS.....2 ppm 30 dias

## CEREAIS

Arroz, milho.....0,1 ppm 21 dias

Trigo.....0,2 ppm 21 dias

## FRUTOS

Frutas em geral.... 2 ppm 21 dias

Citros..... 2 ppm 21 dias

Cucurbitáceas..... 2 ppm 3 dias

## HORTALIÇAS

Hortaliças folhosas 2 ppm 21 dias

Hortaliças não

folhosas (exceto

cenoura)..... 2 ppm 1 dia

Cenoura.....0,2 ppm 7 dias

Cenoura.....0,2 ppm 7 dias

LEGUMINOSAS.....2 ppm 3 dias

## RAIZES E TUBÉRCULOS

Batata.....0,2 ppm 1 dia

## SEMENTES DE OLEAGINOSAS

Algodão.....1 ppm ~30 dias

Soja.....1 ppm 30 dias

## OUTROS PRODUTOS

Café (grão cru)....0,01 ppm 120 dias

Cana de açúcar.....0,5 ppm 30 dias

Óleo de algodão....0,2 ppm -

Óleo de soja.....0,1 ppm -

Torta de algodão....0,3 ppm -

Torta de soja.....0,05 ppm -

## ALIMENTOS PARA ANIMAIS

Alfafa.....0,3 ppm 21 dias

Feno de alfafa.....1 ppm -

Classificação toxicológica provisória:

formulação	classe
T	I (T)
P	II (acima de 50)
	III (até 50)
PM	II (C)
PR	II (C)
GR	II (acima de 100)
	III (acima de 100)
CE	II (acima de 140)
	III (até 140)
UBV	II (C)

g) Emprego como produto domissanitário: não autorizado

Os limites incluem a soma dos resíduos de Endossulfam A, Endossulfam B e Sulfato de Endossulfam.

## E-03 ENDRIN

a) Nome técnico ou comum: Endrin

b) Sinonímia:

c) Nome químico:

1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-endo-1,4-endo-5,8-dimetano-naftaleno

d) Fórmula bruta:

 $C_{12}H_8Cl_6O$



APÊNDICE 5

PORTARIA Nº 22, DE 22 DE MAIO DE 1984,  
MINISTÉRIO DA SAÚDE, S.N.V.S.

- (5) Não especificado por ser de uso em pré e pós-emergência até 3 meses após o plantio ou corte.  
 (6) UMA - Uso não alimentar.  
 (7) Sais: sódico

alcalonamina  
 dimetilamina  
 trietilamina  
 triisopropilamina

Esteres: butílico  
 iso-butílico  
 iso-propílico  
 iso-octílico  
 iso-amílico  
 butoxietílico  
 butoxiglicílico  
 propilenoglicolbutiléter

- (8) Uso permitido somente em pré-plantio.  
 Emprego domissanitário: não autorizado.

#### E-01 DICHLOBENIL

a) Nome técnico ou comum: DICHLOBENIL (Dichlobenil)

b) Sinônimo: Latoron 67,5 GR

c) Nome químico:

2,6-diclorobenzonitrila

d) Fórmula bruta:

$C_7H_4Cl_2N$

e) Classe: Herbicida do grupo da benzonitrila

f) Classificação toxicológica provisória:

Formulação Classe

GR III (até 75)

g) Persistência e degradação no ambiente:

O princípio ativo apresenta uma persistência LONGA no ambiente.

h) Deslocamento no ambiente:

Seu deslocamento vertical junto à água é extremamente baixo em decorrência dos seus graus de solubilidade e de adsorção às partículas do solo, porém pode ocorrer o transporte do princípio ativo em decorrência da difusão de sua possível fase gasosa.

i) Emprego agropecuário: autorizado conforme indicado:

Modalidade de emprego: herbicida pré-emergente, destinado ao controle de ervas daninhas na cultura da macieira.

Tolerância provisória: Intervalo de segurança:

FRUTOS Maca.....0,05 ppm 180 dias

j) Emprego domissanitário: não autorizado.

#### E-01 EDIFENFOS

a) Nome técnico ou comum: EDIFENFOS (Edifenfos).

b) Sinônimo: Minusan(R)

c) Nome químico:

O-etil-S,S-difenil-ditiofosfato

d) Fórmula bruta:

$C_{14}H_{15}O_2P_2S_2$

e) Classe: fungicida fosforado orgânico.

f) Classificação toxicológica provisória:

Formulação Classe

I II (I)

P II (acima de 20%)

III (entre 19 e 20%)

IV (até 19%)

CE II (C)

g) Persistência e degradação no ambiente:

O princípio ativo possui uma persistência CURTA no ambiente.

h) Deslocamento no ambiente:

O produto não apresenta deslocamento para as regiões vizinhas.

i) Emprego agropecuário: autorizado conforme indicado:

Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas em culturas de arroz.

Tolerâncias provisórias: Intervalo de segurança:

Arroz (na casca).....5 ppm 14 dias.

Arroz (sem casca).....0,1 ppm

Arroz (polido).....0,2 ppm

j) Emprego domissanitário: não autorizado.

#### E-02 ENDOSSULFAN

a) Nome técnico ou comum: ENDOSSULFAN, (Endosulfan)

b) Sinônimo: Etoitepin, Thiodan(R), Mali:(R)

c) Nome químico:

6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatietin-3-óxido.

d) Fórmula bruta:

$C_9H_6Cl_6O_3S_2$

e) Classe: ester do ácido sulfuroso de um dial cíclico.

f) Classificação toxicológica provisória:

Formulação Classe

I II (I)

P II (acima de 5%)

III (até 5%)

PM II (C)

PR II (C)

GR II (acima de 10%)

III (até 10%)

CE II (acima de 14%)

III (até 14%)

UB: II (C)

g) Persistência e degradação no ambiente:

O princípio ativo apresenta uma persistência MÉDIA no meio ambiente.

te.

h) Deslocamento no ambiente:  
 O produto apresenta um deslocamento pequeno para as regiões vizinhas.

i) Emprego agropecuário: autorizado conforme indicado:  
 Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas de culturas de batata, algodão, arroz, batata, bulbos, café, cana-de-açúcar, cítricos, cucurbitáceas, frutas em geral, hortícolas, leguminosas, milho, soja e trigo.

Tolerância: Intervalo de segurança:

BULBOS.....0,2 ppm 30 dias

CEREAIS

Arroz, milho.....0,1 ppm 21 dias

Trigo.....0,2 ppm 21 dias

FRUTOS

Frutas em geral....2 ppm 21 dias

Cacau.....0,01 ppm 30 dias

Citros.....2 ppm 21 dias

Cucurbitáceas.....2 ppm 3 dias

MORTALICAS

Mortalicas folhosas 2 ppm 21 dias

Mortalicas não

folhosas (exceto

cenoura).....2 ppm 1 dia

Cenoura.....0,2 ppm 7 dias

LEGUMINOSAS.....2 ppm 3 dias

RAÍZES E TUBÉRCULOS

Batata.....0,2 ppm 1 dia

SEMENTES DE OLEAGINOSAS

Algodão.....1 ppm 30 dias

Soja.....1 ppm 30 dias

OUTROS PRODUTOS

Café (grão cru).....0,04 ppm 70 dias

Cana de açúcar.....0,5 ppm 30 dias

Óleo de algodão.....0,2 ppm

Óleo de soja.....0,1 ppm

Torta de algodão....0,3 ppm

Torta de soja.....0,05 ppm

ALIMENTOS PARA ANIMAIS

Alfafa.....0,3 ppm 21 dias

Feno de alfafa.....1 ppm

j) Emprego domissanitário: não autorizado.

Os limites incluem a soma dos resíduos de Endossulfam A, Endossulfam B e Sulfato de Endossulfam.

e) Classe: inseticida fitossanitário organoclorado.

f) Classificação toxicológica provisória:

Formulação Classe

I (I-F)

g) Persistência e degradação no ambiente:

O produto possui uma persistência LONGA no ambiente.

h) Deslocamento no ambiente:

O produto apresenta um deslocamento para as regiões vizinhas.

i) Emprego agropecuário: autorizado conforme indicado:

Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas em culturas de algodão, amendoim, arroz, milho, soja e trigo.

Tolerância: Intervalo de segurança:

CEREAIS

milho, trigo e arroz....0,02 ppm 45 dias

SEMENTES DE OLEAGINOSAS

Algodão.....0,1 ppm 30 dias

Óleos comestíveis.....0,02 ppm

Soja.....0,02 ppm 30 dias

Resíduos não intencionais:

Aves (na gordura).....1 ppm

Leite e produtos lácteos 0,2 ppm

Ovos (sem casca).....0,2 ppm

j) Emprego domissanitário: não autorizado.

#### E-04 ENXOFRE

a) Nome técnico ou comum: ENXOFRE, (Sulphur)

b) Sinônimo: não há

c) Nome químico: Enxofre elementar

d) Fórmula bruta: S<sub>8</sub>

e) Classe: acaricida e fungicida fitossanitário (oidicida).

f) Classificação toxicológica provisória:

Formulação Classe

I (I-F)

g) Emprego agropecuário: autorizado conforme indicado:

Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas em culturas em geral.

Tolerância: sem restrições.

Intervalo de segurança: sem restrições.

h) Emprego domissanitário: não autorizado.

#### E-05 ETEFON

a) Nome técnico ou comum: ETEFON, (Ethephon)

b) Sinônimo: Ethrel(R)

c) Nome químico:

Ácido 2-cloroetilfosfônico

d) Fórmula bruta:

$C_2H_4ClO_3P$

APÊNDICE 6

RESOLUÇÃO Nº 20, DE 30 DE JUNHO DE 1986,  
CONAMA

**RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986**  
Publicado no D.O.U. de 30/7/86.



O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 7º, inciso IX, do Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 5 de junho de 1984;

Considerando ser a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;

Considerando que os custos do controle de poluição podem ser melhor adequados quando os níveis de qualidade exigidos, para um determinado corpo d'água ou seus diferentes trechos, estão de acordo com os usos que se pretende dar aos mesmos;

Considerando que o enquadramento dos corpos d'água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas;

Considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes;

Considerando a necessidade de reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos, contemplar as águas salinas e salobras e melhor especificar os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento;

RESOLVE estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Art. 1º – São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional:

**ÁGUAS DOCES**

I – Classe Especial – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
  - b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
- II – Classe 1 – águas destinadas:**
- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
  - d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
  - e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- III – Classe 2 – águas destinadas:**
- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
  - d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
  - e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- IV – Classe 3 – águas destinadas:**
- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
  - b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
  - c) à dessedentação de animais.
- V – Classe 4 – águas destinadas:**
- a) à navegação;
  - b) à harmonia paisagística;
  - c) aos usos menos exigentes.

### ÁGUAS SALINAS

- VI – Classe 5 – águas destinadas:**
- a) à recreação de contato primário;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- VII – Classe 6 – águas destinadas:**
- a) à navegação comercial;
  - b) à harmonia paisagística;
  - c) à recreação de contato secundário.

### ÁGUAS SALOBRAS

- VIII – Classe 7 – águas destinadas:**
- a) à recreação de contato primário;
  - b) à proteção das comunidades aquáticas;
  - c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.
- IX – Classe 8 – águas destinadas:**
- a) à navegação comercial;
  - b) à harmonia paisagística;
  - c) à recreação de contato secundário.

**Art. 2º –** Para efeito desta resolução são adotadas as seguintes definições:

- a) **CLASSIFICAÇÃO:** qualificação das águas doces, salobras e salinas com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).
- b) **ENQUADRAMENTO:** estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.
- c) **CONDIÇÃO:** qualificação do nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada.
- d) **EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO:** conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento

- e) **ÁGUAS DOÇES:** águas com salinidade igual ou inferior a 0,50 ‰.
- f) **ÁGUAS SALOBRAS:** águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰ e 30 ‰.
- g) **ÁGUAS SALINAS:** águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

**Art. 39** – Para as águas de Classe Especial, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

**COLIFORMES:** para o uso de abastecimento sem prévia desinfecção os coliformes totais deverão estar ausentes em qualquer amostra.

**Art. 49** – Para as águas de classe 1, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. As águas utilizadas para a irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas que se desenvolvam rentes ao solo e que são consumidas cruas, sem remoção de casca ou película, não devem ser poluídas por excrementos humanos, ressaltando-se a necessidade de inspeções sanitárias periódicas. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 1.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

g) DBO<sub>5</sub>, dias a 20°C até 3 mg/l O<sub>2</sub>;

h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/l O<sub>2</sub>;

i) Turbidez: até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);

j) cor: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/l

l) pH: 6,0 a 9,0;

m) Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Amônia não ionizável:	0,02 mg/l NH <sub>3</sub>
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B
Benzeno:	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno:	0,0001 mg/l
Cádmio:	0,001 mg/l Cd
Cianetos:	0,01 mg/l CN
Chumbo:	0,03 mg/l Pb
Cloretos:	250 mg/l Cl
Cloro Residual:	0,01 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,02 mg/l Cu
Cromo Trivalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo Hexavalente:	0,05 mg/l Cr
1,1 dicloroetano:	0,0003 mg/l
1,2 dicloroetano:	0,01 mg/l
Estanho:	2,0 mg/l Sn
Índice de Fenóis:	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	0,3 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li
Manganês:	0,1 mg/l Mn
Mercúrio:	0,0002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni
Nitrato:	10 mg/l N

Nitrito:	1,0 mg/l N
Prata:	0,01 mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01 mg/l Se
Sólidos dissolvidos totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno:	0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO <sub>4</sub>
Sulfetos (como H <sub>2</sub> S não dissociado):	0,002 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tricloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloreto de carbono:	0,003 mg/l
2, 4, 6 triclorofenol:	0,01 mg/l
Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio:	0,1 mg/l V
Zinco:	0,18 mg/l Zn
Aldrin:	0,01 ug/l
Clordano:	0,04 ug/l
DDT:	0,002 ug/l
Dieldrin:	0,005 ug/l
Endrin:	0,004 ug/l
Endossulfan:	0,056 ug/l —
Epóxido de Heptacloro:	0,01 ug/l
Heptacloro:	0,01 ug/l
Lindano (gama-BHC)	0,02 ug/l
Metoxicloro:	0,03 ug/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 ug/l
Bifenilas Policloradas (PCB's):	0,001 ug/l
Toxafeno:	0,01 ug/l
Demeton:	0,1 ug/l
Gution:	0,005 ug/l
Malation:	0,1 ug/l
Paration:	0,04 ug/l
Carbaril:	0,02 ug/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	10,0 ug/l em Paration
2,4 - D:	4,0 ug/l
2,4,5 - TP:	10,0 ug/l
2,4,5 - T:	2,0 ug/l

Art. 5º — Para as águas de Classe 2, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 1, à exceção dos seguintes:

- não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- Cor: até 75 mg Pt/l
- Turbidez: até 100 UNT;
- DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 5 mg/l O<sub>2</sub>;
- OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O<sub>2</sub>.

Art. 6º — Para as águas de Classe 3 são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

- d) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) número de coliformes fecais até 4.000 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, índice limite será de até 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 10 mg/l O<sub>2</sub>;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O<sub>2</sub>;
- i) Turbidez: até 100 UNT;
- j) Cor: até 75 mg Pt/l;
- l) pH: 6,0 a 9,0
- m) Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):

Alumínio:	0,1 mg/l Al
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	0,1 mg/l Be
Boro:	0,75 mg/l B
Benzeno:	0,01 mg/l
Benzo-a-pireno:	0,0001 mg/l
Cádmio:	0,01 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,05 mg/l Pb
Cloretos:	250 mg/l Cl
Cobalto:	0,2 mg/l Co
Cobre:	0,5 mg/l Cu
Cromo Trivalente:	0,5 mg/l Cz
Cromo Hexavalente:	0,05 mg/l Cz
1,1 dicloroetano:	0,0003 mg/l
1,2 dicloroetano:	0,01 mg/l
Estanho:	2,0 mg/l Sn
Índice de Fenóis:	0,3 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	5,0 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Fosfato total:	0,025 mg/l P
Lítio:	2,5 mg/l Li
Manganês:	0,5 mg/l Mn
Mercurio:	0,002 mg/l Hg
Níquel:	0,025 mg/l Ni
Nitrato:	10 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Nitrogénio amoniacal:	1,0 mg/l N
Prata:	0,05 mg/l Ag
Pentaclorofenol:	0,01 mg/l
Selênio:	0,01 mg/l Se
Sólidos dissolvidos totais:	500 mg/l
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno:	0,5 mg/l LAS
Sulfatos:	250 mg/l SO <sub>4</sub>
Sulfatos (como H <sub>2</sub> S não dissociado):	0,3 mg/l S
Tetracloroetano:	0,01 mg/l
Tricloroetano:	0,03 mg/l
Tetracloreto de Carbono:	0,003 mg/l
2, 4, 6 triclorofenol:	0,01 mg/l
Urânio total:	0,02 mg/l U
Vanádio:	0,1 mg/l V
Zinco:	5,0 mg/l Zn
Aldrin:	0,03 ug/l
Clordano:	0,3 ug/l
DDT:	1,0 ug/l
Dieldrin:	0,03 ug/l
Endrin:	0,2 ug/l
Endossulfan:	150 ug/l —



Epóxido de Heptacloro:	0,1 ug/l
Heptacloro:	0,1 ug/l
Lindano (gamma-DHC):	3,0 ug/l
Metoxicloro:	30,0 ug/l
Dodeccloro + Nonacloro:	0,001 ug/l
Bifenilas Policloradas (PCB's):	0,001 ug/l
Toxafeno:	3,0 ug/l
Demeton:	14,0 ug/l
Cutlon:	0,005 ug/l
Malation:	100,0 ug/l
Paration:	35,0 ug/l
Carbaril:	70,0 ug/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais em	
Paration:	100,0 ug/l
2,4 - D:	20,0 ug/l
2,4,5 - TP:	10,0 ug/l
2,4,5 - T:	2,0 ug/l

Art. 7º – Para as águas de Classe 4, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) odor e aspecto: não objetáveis;
- c) óleos e graxas: toleram-se iridicências;
- d) substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;
- e) índice de fenóis até 1,0 mg/l  $C_6H_5OH$ ;
- f) OD superior a 2,0 mg/l  $O_2$ , em qualquer amostra;
- g) pH: 6 a 9.

#### ÁGUAS SALINAS

Art. 8º – Para as águas de Classe 5, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para o uso de criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedida uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros, com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g)  $DBO_5$  dias a 20°C até 5 mg/l  $O_2$ ;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/l  $O_2$ ;
- i) pH: 6,5 a 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidade;
- j) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):
 

Alumínio:	1,5 mg/l Al
Amônia não ionizável:	0,4 mg/l $NH_3$
Arsênio:	0,05 mg/l As
Bário:	1,0 mg/l Ba
Berílio:	1,5 mg/l Be
Boro:	5,0 mg/l B
Cádmio:	0,005 mg/l Cd
Chumbo:	0,01 mg/l Pb
Cianetos:	0,005 mg/l CN
Cloro residual:	0,01 mg/l Cl

Cobre:	0,05 mg/l Cu
Cromo hexavalente:	0,05 mg/l Cr
Estanho:	2,0 mg/l Sn
Índice de fenóis:	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro:	0,3 mg/l Fe
Fluoretos:	1,4 mg/l F
Manganês:	0,1 mg/l Mn
Mercurio:	0,0001 mg/l Hg
Níquel:	0,1 mg/l Ni
Nitrato:	10,0 mg/l N
Nitrito:	1,0 mg/l N
Prata:	0,005 mg/l Ag
Selênio:	0,01 mg/l Se
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno:	
	0,5 mg/l - LAS
Sulfetos com H <sub>2</sub> S:	0,002 mg/l S
Tálio:	0,1 mg/l Tl
Urânio Total:	0,5 mg/l U
Zinco:	0,17 mg/l Zn
Aldrin:	0,003 - ug/l
Clordano:	0,004 ug/l
DDT:	0,001 ug/l
Demeton:	0,1 ug/l
Dieldrin:	0,003 ug/l
Endossulfan:	0,034 ug/l
Endrin:	0,004 ug/l
Epóxido de Heptacloro:	0,001 ug/l
Heptacloro:	0,001 ug/l
Metoxicloro:	0,03 ug/l
Lindano (gama - BHC):	0,004 ug/l
Dodecacloro + Nonacloro:	0,001 ug/l
Gution:	0,01 ug/l
Malation:	0,1 ug/l
Toxafeno:	0,005 ug/l
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	
	10,0 ug/l em Paration
2,4 - D:	10,0 ug/l
2, 4, 5 - TP:	10,0 ug/l
2, 4, 5 - T:	10,0 ug/l

Art. 9º - Para as águas de Classe 6, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: toleram-se iridicências;
- c) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes fecais por 100 ml em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região meio disponível para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 10 mg/l O<sub>2</sub>;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O<sub>2</sub>;
- i) pH: 6,5, a 8,5, não devendo haver uma mudança do Ph natural maior do que 0,2 unidades;

#### ÁGUAS SALOBRAS

Art. 10 - Para as águas de Classe 7, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) DBO<sub>5</sub> dias a 20°C até 5 mg/l O<sub>2</sub>;

- b) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O<sub>2</sub>;
- c) pH: 6,5 a 8,5
- d) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- e) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- f) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- g) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- h) coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para o uso de criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedido uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês;
- i) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):
- |   |   |
|---|---|
| Amônia:   | 0,4 mg/l N                                  |
| Arsênio:  | 0,05 mg/l As                                |
| Cádmio:   | 0,005 mg/l Cd                               |
| Cianetos:                                       | 0,005 mg/l CN                               |
| Chumbo:   | 0,01 mg/l Pb                                |
| Cobre:  | 0,05 mg/l Cu                                |
| Cromo hexavalente:                              | 0,05 mg/l Cr                                |
| Índice de fenóis:                               | 0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH |
| Fluoretos:                                      | 1,4 mg/l F                                  |
| Mercúrio:                                       | 0,0001 mg/l Hg                              |
| Níquel:   | 0,1 mg/l Ni                                 |
| Sulfetos como H <sub>2</sub> S:                 | 0,002 mg/l S                                |
| Zinco:  | 0,17 mg/l Zn                                |
| Aldrin:   | 0,003 ug/l                                  |
| Clordano:                                       | 0,004 ug/l                                  |
| DDT:  | 0,001 ug/l                                  |
| Demeton:  | 0,1 ug/l                                    |
| Dieldrin:                                       | 0,003 ug/l                                  |
| Endrin:   | 0,004 ug/l                                  |
| Endossulfan:                                    | 0,034 ug/l                                  |
| Epóxido de heptacloro:                          | 0,001 ug/l                                  |
| Gutien:   | 0,01 ug/l                                   |
| Heptacloro:                                     | 0,001 ug/l                                  |
| Lindano (gama - BHC):                           | 0,004 ug/l                                  |
| Malation:                                       | 0,1 ug/l                                    |
| Metoxicloro:                                    | 0,03 ug/l                                   |
| Dodecacloro + Nonacloro:                        | 0,001 ug/l                                  |
| Paration:                                       | 0,04 ug/l                                   |
| Toxafeno:                                       | 0,005 ug/l                                  |
| Compostos organofosforados e carbamatos totais: | 10,0 ug/l em Paration                       |
| 2,4 - D:  | 10,0 ug/l                                   |
| 2, 4, 5 - T:                                    | 10,0 ug/l                                   |
| 2, 4, 5 - TP:                                   | 10,0 ug/l                                   |

Art. 11 - Para as águas de Classe 8, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) pH: 5 a 9
- b) OD, em qualquer amostra, não inferior a 3,0 mg/l O<sub>2</sub>;
- c) óleos e graxas: toleram-se iridificâncias;
- d) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- f) substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;
- g) coliformes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes fecais por 100 ml em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice será de 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou

mais de pelo menos 3 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

**Art. 12** – Os padrões de qualidade das águas estabelecidos nesta Resolução constituem-se em limites individuais para cada substância. Considerando eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, estas ou outras não especificadas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.

§ 1º – As substâncias potencialmente prejudiciais a que se refere esta Resolução, deverão ser investigadas sempre que houver suspeita de sua presença.

§ 2º – Considerando as limitações de ordem técnica para a quantificação dos níveis dessas substâncias, os laboratórios dos organismos competentes deverão estruturar-se para atenderem às condições propostas. Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática deverão ser investigados quanto a presença eventual dessas substâncias.

**Art. 13** – Os limites de DBO, estabelecidos para as Classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que os teores mínimos de OD, previstos, não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão ( $Q_{crit} = Q_{7,10}$ , onde  $Q_{7,10}$  é a média das mínimas de 7 (sete) dias consecutivos em 10 (dez) anos de recorrência de cada seção do corpo receptor).

**Art. 14** – Para os efeitos desta Resolução, consideram-se entes, cabendo aos órgãos de controle ambiental, quando necessário, quantificá-los para cada caso.

**Art. 15** – Os órgãos de controle ambiental poderão acrescentar outros parâmetros ou tornar mais restritivos os estabelecidos nesta Resolução, tendo em vista as condições locais.

**Art. 16** – Não há impedimento no aproveitamento de águas de melhor qualidade em usos menos exigentes, desde que tais usos não prejudiquem a qualidade estabelecida para essas águas.

**Art. 17** – Não será permitido o lançamento de poluentes nos mananciais sub-superficiais.

**Art. 18** – Nas águas de Classe Especial não serão tolerados lançamentos de águas residuárias, domésticas e industriais, lixo e outros resíduos sólidos, substâncias potencialmente tóxicas, defensivos agrícolas, fertilizantes químicos e outros poluentes, mesmo tratados. Caso sejam utilizadas para o abastecimento doméstico deverão ser submetidas a uma inspeção sanitária preliminar.

**Art. 19** – Nas águas das Classes 1 a 8 serão tolerados lançamentos de despejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art. 21 desta Resolução, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

**Art. 20** – Tendo em vista os usos fixados para as Classes, os órgãos competentes enquadrarão as águas e estabelecerão programas de controle de poluição para a efetivação dos respectivos enquadramentos, obedecendo ao seguinte:

- a) o corpo de água que, na data de enquadramento, apresentar condição em desacordo com a sua classe (qualidade inferior à estabelecida), será objeto de providências com prazo determinado visando a sua recuperação, excetuados os parâmetros que excedam aos limites devido às condições naturais;
- b) o enquadramento das águas federais na classificação será procedido pela SEMA, ouvidos o Comitê Especial de Estudos Integrados de Bacias Hidrográficas - CEEIBH e outras entidades públicas ou privadas interessadas;
- c) o enquadramento das águas estaduais será efetuado pelo órgão estadual competente, ouvidas outras entidades públicas ou privadas interessadas;

- d) os órgãos competentes definirão as condições específicas de qualidade dos corpos de água intermitentes;
- e) os corpos de água já enquadrados na legislação anterior, na data da publicação desta Resolução, serão objetos de estudo a fim de a eles se adaptarem;
- f) enquanto não forem feitos os enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2, as salinas Classe 3 e as salobras Classe 7, porém, aquelas enquadradas na legislação anterior permanecerão na mesma classe até o reenquadramento;
- g) os programas de acompanhamento da condição dos corpos de água seguirão normas e procedimentos a serem estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

**Art. 21** - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;
- c) materiais sedimentáveis: até ml/litro em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;
- e) óleos e graxas:
  - óleos minerais até 20 mg/l
  - óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/l;
- f) ausência de materiais flutuantes;
- g) valores máximos admissíveis das seguintes substâncias:
 

Amônia:	5,0 mg/l N
Arsênio total:	0,5 mg/l As
Bário:	5,0 mg/l Ba
Boro:	5,0 mg/l B
Cádmio:	0,2 mg/l Cd
Cianetos:	0,2 mg/l CN
Chumbo:	0,5 mg/l Pb
Cobre:	1,0 mg/l Cu
Cromo hexavalente:	0,5 mg/l Cr
Cromo trivalente:	2,0 mg/l Cr
Estanho:	4,0 mg/l Sn
Índice de fenóis:	0,5 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro solúvel:	15,0 mg/l Fe
Fluoretos:	10,0 mg/l F
Manganês solúvel:	1,0 mg/l Mn
Merúrio:	0,01 mg/l Hg
Níquel:	2,0 mg/l Ni
Prata:	0,1 mg/l Ag
Selênio:	0,05 mg/l Se
Sulfetos:	1,0 mg/l S
Sulfitos:	1,0 mg/l SO <sub>3</sub>
Zinco:	5,0 mg/l Zn
Compostos organofosforados e carbamatos totais:	1,0 mg/l em Paration
Sulfeto de carbono:	1,0 mg/l
Tricloroeteno:	1,0 mg/l
Cloroformio:	1,0 mg/l
Tetracloreto de Carbono:	1,0 mg/l
Dicloroeteno:	1,0 mg/l
Compostos organoclorados não listados acima (pesticidas, solventes, etc):	0,05 mg/l

 outras substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais: de acordo com limites a serem fixados pelo CONAMA.
- h) tratamento especial, se provierem de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microorganismos patogênicos.

**Art. 22** – Não será permitida a diluição de efluentes industriais com águas não poluídas, tais como água de abastecimento, água de mar e água de refrigeração.

**Parágrafo Único** – Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão competente.

**Art. 23** – Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta Resolução.

**Parágrafo Único** – Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, demonstrado por estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, o órgão competente poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no Art. 21, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento.

**Art. 24** – Os métodos de coleta e análise das águas devem ser os especificados nas normas aprovadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO ou, na ausência delas, no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WPCF, última edição, ressalvado o disposto no Art. 12. O índice de febris deverá ser determinado conforme o método 510 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª edição, de 1985.

**Art. 25** – As indústrias que, na data da publicação desta Resolução, possuírem instalações ou projetos de tratamento de seus despejos, aprovados por Órgão integrante do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, que atendam à legislação anteriormente em vigor, terão prazo de três (3) anos, prorrogáveis até cinco (5) anos, a critério do Órgão Estadual Local, para se enquadrarem nas exigências desta Resolução. No entanto, as citadas instalações de tratamento deverão ser mantidas em operação com a capacidade, condições de funcionamento e demais características para as quais foram aprovadas, até que se cumpram as disposições desta Resolução.

### BALNEABILIDADE

**Art. 26** – As águas doces, salobras e salinas destinadas à balneabilidade (recreação de contato primário) serão enquadradas e terão sua condição avaliada nas categorias EXCELENTE, MUITO BOA, SATISFATÓRIA e IMPRÓPRIA, da seguinte forma:

- a) **EXCELENTE** (3 estrelas): Quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo, 250 coliformes fecais por 100 mililitros ou 1.250 coliformes totais por 100 mililitros;
- b) **MUITO BOAS** (2 estrelas): Quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo, 500 coliformes fecais por 100 mililitros ou 2.500 coliformes totais por 100 mililitros;
- c) **SATISFATÓRIAS** (1 estrela): Quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das 5 semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver, no máximo 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros ou 5.000 coliformes totais por 100 mililitros;
- d) **IMPRÓPRIAS**: Quando ocorrer, no trecho considerado, qualquer uma das seguintes circunstâncias:
  1. não enquadramento em nenhuma das categorias anteriores, por terem ultrapassado os índices bacteriológicos nelas admitidos;
  2. ocorrência, na região, de incidência relativamente elevada ou anormal de enfermidades transmissíveis por via hídrica, a critério das autoridades sanitárias;
  3. sinais de poluição por esgotos, perceptíveis pelo olfato ou visão;
  4. recebimento regular, intermitente ou esporádico, de esgotos

- por intermédio de valas, corpos d'água ou canalizações, inclusive galerias de águas pluviais, mesmo que seja de forma diluída;
5. presença de resíduos ou despejos, sólidos ou líquidos, inclusive óleos, graxas e outras substâncias, capazes de oferecer riscos à saúde ou tornar desagradável a recreação;
  6. pH menor que 5 ou maior que 8,5;
  7. presença, na água, de parasitas que afetem o homem ou a constatação da existência de seus hospedeiros intermediários infectados;
  8. presença, nas águas doces, de moluscos transmissores potenciais de esquistossomo, caso em que os avisos de interdição ou alerta deverão mencionar especificamente esse risco sanitário;
  9. outros fatores que contra-indiquem, temporariamente ou permanentemente, o exercício da recreação de contato primário.

**Art. 27** – No acompanhamento da condição das praias ou balneários as categorias **EXCELENTE**, **MUITO BOA** e **SATISFATÓRIA** poderão ser reunidas numa única categoria denominada **PRÓPRIA**.

**Art. 28** – Se a deterioração da qualidade das praias ou balneários ficar caracterizada como decorrência da lavagem de vias públicas pelas águas da chuva, ou como consequência de outra causa qualquer, essa circunstância deverá ser mencionada no Boletim de condição das praias e balneários.

**Art. 29** – A coleta de amostras será feita, preferencialmente, nos dias de maior afluência do público às praias ou balneários.

**Art. 30** – Os resultados dos exames poderão, também, se referir a períodos menores que 5 semanas, desde que cada um desses períodos seja especificado e tenham sido colhidas e examinadas, pelo menos, 5 amostras durante o tempo mencionado.

**Art. 31** – Os exames de colimetria, previstos nesta Resolução, sempre que possível, serão feitos para a identificação e contagem de coliformes fecais, sendo permitida a utilização de índices expressos em coliformes totais, se a identificação e contagem forem difíceis ou impossíveis.

**Art. 32** – À beira mar, a coleta de amostra para a determinação do número de coliformes fecais ou totais deve ser, de preferência, realizada nas condições de maré que apresentem, costumeiramente, no local, contagens bacteriológicas mais elevadas.

**Art. 33** – As praias e outros balneários deverão ser interditados se o órgão de controle ambiental, em qualquer dos seus níveis (Municipal, Estadual ou Federal), constatar que a má qualidade das águas de recreação primária justifica a medida.

**Art. 34** – Sem prejuízo do disposto no artigo anterior, sempre que houver uma afluência ou extravasamento de esgotos capaz de oferecer sério perigo em praias ou outros balneários, o trecho afetado deverá ser sinalizado, pela entidade responsável, com bandeiras vermelhas constando a palavra **POLUÍDA** em cor negra.

## DISPOSIÇÕES GERAIS

**Art. 35** – Aos órgãos de controle ambiental compete a aplicação desta Resolução, cabendo-lhes a fiscalização para o cumprimento da legislação, bem como a aplicação das penalidades previstas, inclusive a interdição de atividades industriais poluidoras.

**Art. 36** – Na inexistência de entidade estadual encarregada do controle ambiental ou se, existindo, apresentar falhas, omissões ou prejuízo sensíveis aos usos estabelecidos para as águas, a Secretaria Especial do Meio Ambiente poderá agir diretamente, em caráter supletivo.

**Art. 37** – Os órgãos estaduais de controle ambiental manterão a Secretaria Especial do Meio Ambiente informada sobre os enquadramentos dos corpos de água que efetuarem, bem como das normas e padrões complementares que estabelecerem.

**Art. 38 -** Os estabelecimentos industriais, que causam ou possam causar poluição das águas, devem informar ao órgão de controle ambiental, o volume e o tipo de seus efluentes, os equipamentos e dispositivos antipoluidores existentes, bem como seus planos de ação de emergência, sob pena das sanções cabíveis, ficando o referido órgão obrigado a enviar cópia dessas informações à SEMA, à STI (MIC), ao IBGE (SEPLAN) e ao DNAEE (MME).

**Art. 39 -** Os Estados, Territórios e o Distrito Federal, através dos respectivos órgãos de controle ambiental, deverão exercer sua atividade orientadora, fiscalizadora e punitiva das atividades potencialmente poluidoras instaladas em seu território, ainda que os corpos de água prejudicados não sejam de seu domínio ou jurisdição.

**Art. 40 -** O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas na Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e sua regulamentação pelo Decreto nº 88.351, de 01 de junho de 1983.

**Art. 41 -** Esta Resolução entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

**Deni Lincú Schwartz**



## APÊNDICE 7

### TABELAS DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

1. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS A APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM CORRESPONDENTE A 684  $\mu$ g NOS TEMPOS DE 14, 28, 42 E 56 DIAS

1.1  $\alpha$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	3	3.765,726	1.255,242	1.244,269**
Erro	7	7,062	1,009	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

1.2  $\beta$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	3	82,703	27,568	26,283**
Erro	7	7,342	1,049	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

1.3 ENDOSULFAN SULFATO

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	3	3.456,939	1.152,313	433,788**
Erro	7	18,595	2,656	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

2. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS APLICAÇÃO DE DUAS DOSAGENS CORRESPONDENTE A 1.368  $\mu\text{g}$  NOS TEMPOS DE 28, 42 E 56 DIAS

2.1  $\alpha$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	2	132,940	66,470	51,762**
Erro	6	7,705	1,284	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

2.2  $\beta$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	2	815,478	407,739	460,311**
Erro	6	5,315	0,886	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

2.3 ENDOSULFAN SULFATO

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tempo	2	331,898	165,949	883,491**
Erro	6	1,127	0,188	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

3. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 42 DIAS DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684  $\mu$ g), DUAS DOSAGENS (1.368  $\mu$ g) E TRÊS DOSAGENS (2.052  $\mu$ g)

### 3.1 $\alpha$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	1.397,187	698,584	482,458**
Erro	6	8,688	1,448	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

### 3.2 $\beta$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	843,374	421,687	342,004**
Erro	6	7,398	1,233	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

### 3.3 ENDOSULFAN SULFATO

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	4.202,696	2.101,348	1.253,447**
Erro	6	10,059	1,676	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

4. PORCENTAGEM MÉDIA DE  $\alpha$ -ENDOSULFAN,  $\beta$ -ENDOSULFAN E ENDOSULFAN SULFATO ENCONTRADA APÓS 56 DIAS DA APLICAÇÃO DE UMA DOSAGEM (684  $\mu\text{g}$ ), DUAS DOSAGENS (1.368  $\mu\text{g}$ ) E TRÊS DOSAGENS (2.052  $\mu\text{g}$ ). DADOS TRANSFORMADOS PARA  $\arcsin \sqrt{x + 0}$

#### 4.1 $\alpha$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	1.337,50	668,75	87,909**
Erro	6	45,64	7,61	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

#### 4.2 $\beta$ -ENDOSULFAN

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	252,740	126,370	3,447 ns
Erro	6	219,953	36,659	

ns - não significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F

#### 4.3 ENDOSULFAN SULFATO

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Dosagem	2	1.844,620	922,310	133,140**
Erro	6	41,564	6,927	

\*\* Ao nível de 1% de probabilidade houve diferença significativa pelo teste F

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABBOT, D.C.; HARRISON, R.B.; TATTON, J.O'G. & THOMSON, J. Organochlorine pesticides in the atmosphere. Nature, 211: 259-61, 1966.
- 2 ALEMANHA. Departamento Federal del Medio Ambiente. Manual de materiais peligrosas en desperdicios especiales. Berlin, Erich Schmidt, 1978. 15 p. (Materialen, 5/78).
- 3 ALEXANDER, M. Microbial degradation of pesticides. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M. & MISATO, T. Environmental toxicology of pesticides. New York, Academic Press, 1972. p. 365-400.
- 4 ARCHER, T.E. Endosulfan residues on alfafa hay exposed to drying by sunlight, ultraviolet light and air. Pestic. Sci., 4: 59-68, 1973.
- 5 ARMSTRONG, D.E. & KONRAD, J.G. Nonbiological degradation of pesticides. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 123-32.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Teste de toxicidade aguda com peixes. Projeto 1:62.05-004, Abril 1988.
- 7 BAILEY, G.W. & WHITE, J.L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. Food Chem., 12: 324-32, 1964.
- 8 \_\_\_\_\_. & \_\_\_\_\_. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Reviews, 32: 29-92, 1970.
- 9 BARBERA, C. Pesticides agrícolas. 2.ed. Barcelona, Omega, 1974. 569 p.

- 10 BARNES, W.W. & WARE, G. The absorption and metabolism of  $C^{14}$  - Labeled Endosulfan in the house fly. J.Econ. Entomol., 58(2): 286-91, 1965.
- 11 BERNARDE, M.A. Our precarious habitat. New York, Norton, 1970. 362 p.
- 12 BENSON, W.R. The chemistry of pesticides ann of the N.Y. Academy of Science, 160: 7-29, 1969.
- 13 BOWMAN, M.C.; SCHECHTER, M.S. & CARTER, R.L. Behavior of chlorinated inseticides in a brood spectrum of soil types. J. Agr. Food Chem., 13: 360-65, 1965.
- 14 BRACE, N.O. Preparation and Diels-Alder reactions of 2,5-Dihydrofuran. J. of the Amer. Chem. Soc., 77: 4157-58, 1955.
- 15 BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto Leste do Paraná: Folha SG-22-X-C-II-2, Ponta Grossa. Rio de Janeiro, 1977. 1 mapa 79 x 75 cm. 1:50.000.
- 16 BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria de Defesa Sanitária Vegetal. Súmula das recomendações aprovadas para os produtos fitossanitários. Brasília, 1987. v.1, 564 p.
- 17 BROOKS, G.T. Chlorinated insecticides: technology and application. 3.ed. Cleveland CRC Press, 1976. v.1, 249 p.
- 18 BYERS, R.A.; WOODHAM, D.W. & BOWMAN, M.C. Residues on Coastal, Bermudagrass, trash, and soil treated with granular endosulfan. J. Econ. Entomol., 58(1): 160-1, 1965.
- 19 CAREY, A.E.; DOUGLAS, P.; RAI, H.; MITCHELL, W.G. & WIERSMA, G.B. Soils - pesticide residue concentrations in soils of five United States Cities, 1971, Urban Soil Monitoring Program. Pestic. Monit. J., 13(1): 17-22, 1979.
- 20 CASSIL, C.C. & DRUMMOND, P.E. A plant surface oxidation product of endosulfan. J. Econ. Entomol., 58(2): 356-7, 1965.
- 21 CREMLYN, R. Pesticides preparation and mode of action. 2.ed. London, J.Wiley, 1979. 240 p.

- 22 CROCKETT, A.B.; WIERSMA, G.B.; TAI, H.; MITCHELL, W.C.; SAND, P.F. & CAREY, A.E. Pesticides in soil, pesticides residue levels in soils and crops, FY-70. National Soils Monitoring Program (II). Pestic. Monit. J., 8(2): 69-97, 1974.
- 23 CROSBY, D.G.; MOILANEN, K.W.; NAKAGAWA, M. & WONG, A.S. Photodecomposition of pesticides; photonucleophilic reactions of pesticides. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M. & MISATO, T. Environmental toxicology of pesticides. New York, Academic Press, 1972. p. 423-433.
- 24 DEVI, A.P.; RAO, D.M.R.; TILAK, K.S. & MURTY, A.S. Relative toxicity of the technical grade material, isomers and formulations of endosulfan to the fish. *Channa punctata*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 27: 239, 1981.
- 25 DUKE, T.W. Pesticides in aquatic environments an overview. In: KHAN, M.A.Q. Pesticides in aquatic environments. New York, Plenum, 1977. p. 1-8.
- 26 EDWARDS, C.A. Pesticides residues in soil and water. In: \_\_\_\_\_. Environmental pollution by pesticides. London, Plenum, 1973. p. 409-58.
- 27 \_\_\_\_\_. Persistent pesticides in environment. 2.ed. Cleveland, CRC Press, 1975. 170 p.
- 28 \_\_\_\_\_. Nature and origins of pollution of aquatic systems by pesticides. In: KHAN, M.A.Q. Pesticides in aquatic environments. New York, Plenum, 1977. p. 11-38.
- 29 EICHELBERGER, J.W. & LICHTENBERG, J.J. Persistence of pesticides in river water. Env. Sci. Technol., 5: 541-44, 1971.
- 30 EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo, Rio de Janeiro. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, SNLCS, 1979. 1 v.
- 31 \_\_\_\_\_. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná. Curitiba, EMBRAPA-SNLCS/SUDESUL/IAPAR, 1984. Tomo 1. (Boletim de Pesquisa nº 27).
- 32 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Organochlorine insecticides in soils and housedust. In: \_\_\_\_\_. Manual of analytical methods for the analysis of pesticides in humans and environmental samples: a compilation of methods selected for use in pesticide monitoring programs. June 1980, Section 11.A, 8 p.



- 33 EPSTEIN, E, & GRANT, W.J. Chlorinated insecticides in runoff water as affected by crop rotation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32: 423-26, 1968.
- 34 ESTADOS UNIDOS. Soil Survey Staff. Soil survey manual. Washington, 1951. 503 p. (Handbook of agriculture, 18).
- 35 FARMER, W.J.; IGUE, K. & SPENCER, W.F. Effect of bulk density on the diffusion and volatilization of dieldrin from soil. J. Environ. Qual., 2: 107, 1973.
- 36 FEITHTINGER & LINDEN. DBP 1062252, PRIOR. 1958. (patente)
- 37 FLETCHER, W.W. The pest war. Oxford, Blackwell, 1974. 218 p.
- 38 FREED, V.H. & HAQUE, R. Environmental dynamics of pesticides - an overview. In: HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum, 1975. p. 1-3.
- 39 FRENSCH, H. & GOEBEL, H. DBP 1015797, PRIOR. 1954. (patente)
- 40 \_\_\_\_\_. & \_\_\_\_\_. DBP 960989, PRIOR. 1954. (patente)
- 41 \_\_\_\_\_.; FINKENBRINK, W. & STAUDERMANN. DBP 963282, PRIOR. 1954. (patente)
- 42 FUNDAÇÃO INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. Manual agrônômico para o Paraná. Londrina, 1976. v.1, 387 p.
- 43 GOEBEL, H. Chemical and physical properties of endosulfan and its degradation products. Residue Reviews, 83: 6-112, 1982.
- 44 GOMES, F.P. Curso de estatística experimental. São Paulo, Nobel, 1982. 430 p.
- 45 GORBACH, S.; HAARRING, R.; KNAUF, W. & WERNER, H.J. Residue analyses and biotests in rice fields of East Java treated with Thiodan. Bull Environ. Contamin. & Toxicol., 6(3): 193-99, 1971.

- 46 GORING, C.A.I; LASKOWSKI, D.A.; HAMAKER, J.M. & MEIKLE, R.W. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum, 1975. p. 135-72.
- 47 GREEN, R.E. Pesticide - clay - water interactions. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 3-37.
- 48 GREVE, P.A. & WIT, S.L. Endosulfan in the Rhine river. Journal of the Water Pollution Control Fed., 43(12): 2338-48, 1971.
- 49 GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS. Manual de análise de resíduos de pesticidas. São Paulo, 1982.
- 50 GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. 562 p.
- 51 \_\_\_\_\_. & BEARD, W.E. Volatilization of pesticides. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p.107-22.
- 52 GUNTHER, F.A. & JEPPSON, L.R. Insecticidas modernos y la produccion mundial de alimentos. México, Compania Editorial Continental, 1962. 293 p.
- 53 HAMAKER, J.W. The interpretation of soil leaching experiments. In: HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum, 1975. p. 115-31.
- 54 HARRIS, C.R. Influence of soil type on the activity of insecticides in soil. Journal of Economic Entomology, 59(5): 1221-25, 1966.
- 55 \_\_\_\_\_. & MAZUREK, J.H. Laboratory evaluation of candidate materials as potential soil insecticides. Journal of Economic Entomology, 59(5): 1215-21, 1966.
- 56 \_\_\_\_\_. & SANS, W.W. Insecticide residues in soil on 16 farms in southwestern Ontario, 1964, 1966, and 1969. Pest Monitor Jour., 5(3): 259-67, 1971.
- 57 HARRISON, R.B.; HOLMES, D.C.; ROBURN, J. & TATTON, D'G.J. The fate of some organochlorine pesticides on leaves. J. Sci. Food. Agr., 18: 10-15, 1967.

- 58 HASSET, J.P. & LEE, F.G. Modeling of pesticides in the aqueous environments. In: HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum, 1975. p. 173-84.
- 59 HAYES JR.; W.J. Toxicology of pesticides. Baltimore, Williams & Wilkins, 1975. 580 p.
- 60 HOECHST, A.G. Características, propriedades e efeitos relacionados com o produto Thiodan (endosulfan). s.n.t.
- 61 HOLDEN, A.V. Effects of pesticides on fish. In: EDWARDS, C.A. Environmental pollution by pesticides. London, Plenum, 1973. p. 213-53.
- 62 HURTING, H. Long-distance transport of pesticides. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M. & MISATO, T. Environmental toxicology of pesticides. New York, Academic Press, 1972. p. 257-80.
- 63 HÜTTENBACH, H. Thiodan: fields of application and survey of technical literature. Residue reviews, 83: 112-37, 1982.
- 64 JAGER, K.W. Aldrin, dieldrin, endrin and telodrin. Amsterdam, Elsevier, 1970. 234 p.
- 65 JOHNSON, D.W. Pesticide residue in fish. In: EDWARDS, C.A. Environmental pollution by pesticides. London, Plenum, 1973. p. 181-253.
- 66 JURY, W.H.; SPENCER, W.E. & FARMER, W.J. Use of models for assessing relative volatility, mobility, and persistence of pesticides and other trace organics in soils systems. In: SAXENA, I., ed. Hazard assessment of chemicals: current development. New York, Academic Press, 1983. v.2; p. 1-43.
- 67 KAUFMAN, D.D. Degradation of pesticides by soil micro-organisms. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 133-202.
- 68 KEARNS, C.W.; INGLE, L. & METCALF, F.L. A new chlorinated hydrocarbon insecticide. J. Economic Entomology, 38(6): 661-68, 1945.

- 69 KHAN, M.A.Q. Elimination of pesticides by aquatic animals. In: \_\_\_\_\_. Pesticides in aquatic environmental. New York, Plenum, 1977. p. 107-25.
- 70 KHAN, S.V. Pesticides in the soil environment. Amsterdam, Elsevier, 1980. 240 p.
- 71 KNAUF, W. Environmental toxicology of endosulfan and its metabolites. Residue Reviews, 83: 38-52, 1982.
- 72 LICHTENSTEIN, F.P. Problems associated with insecticidal residues in soils. In: CHICHESTER, C.O. Research in pesticides. New York, Academic Press, 1965. p. 199-203.
- 73 \_\_\_\_\_. & SCHULZ, K.R. Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides as influenced by soil types, rate of application and temperature. Journal of Economic Entomology, 52(1): 124-31, 1959.
- 74 LINDQUIST, D.A. & DAHM, P.A. Some chemical and biological experiments with thiodan. J. Economics Entomology, 50(4): 483-6, 1957.
- 75 MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. 2.ed. Rio de Janeiro, J. Olympio, 1981. 450 p.
- 76 MACEK, K.J.; HUTCHINSON, C. & COPE, O.B. The effects of temperature on the susceptibility of Bluegills and Rainbow trout to selected pesticides. Bull. Environm. Contam. & Toxicol., 4(3): 174-83, 1969.
- 77 MAIER-BODE, H. Properties, effects, residues and analytics of the insecticide endosulfan. Residue Reviews, 22: 1-44, 1974.
- 78 MARICONI, A.M.F. Inseticidas e seu emprego no combate às pragas: com uma introdução sobre o estudo dos insetos. 7.ed. São Paulo, Nobel, 1985. t.1, 305 p.
- 79 MARTENS, R. Degradation of (8,9-C<sup>14</sup>) endosulfan by soil microorganisms. Applied Environm. Microbiol., 31: 853, 1976.
- 80 \_\_\_\_\_. Degradation of endosulfan (-8,9 C<sup>14</sup>) in soil under different conditions. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 17: 438, 1977.

- 81 MARTIN, H. The scientific principles of crop protection. 5.ed. London, Edward Arnold, 1964. 376 p.
- 82 MARTIN, J.P. & HAIDER, K. Microbial activity in relation to soil humus formation. Soil Sci., 111: 54-63, 1971.
- 83 MATTHIESSEN, P.; FOX, P.J.; DOUTHWAITE, R.J. & WOOD, A.B. Accumulation of endosulfan residues in fish and their predators after aerial spraying for the control of Tsetse fly in Botswana. Pestic. Sci., 13: 39-48, 1982.
- 84 McEWEN, F.L. & STEPHENSON, G.R. The use and significance of pesticides in the environment. New York, J. Wiley, 1979. 538 p.
- 85 McLAUGHLIN, G.H. History of pirethrum. In: CASIDA, J.E. Pyrethrum: the natural insecticide. New York, Academic Press, 1973. p. 3-15.
- 86 MEDEIROS, M.L.M.B.; VIANNA, P.C.G.; FOWLER, R.B. & ZAPPIA, V.R.S. Poluição das águas internas do Paraná por agrotóxicos. Curitiba, SUREHMA/PR, 1984.
- 87 MELNIKOV, N.N. Chemistry of pesticides. Residue Reviews, 36: 262-68, 1971.
- 88 MERKLE, M.G. & BOVEY, R.W. Movement of pesticides in surface water. In: GUENZL, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 99-106.
- 89 METABOLISM of pesticides. In: PESTICIDES: ecological interrelationships. s.n.t. p. 447-55.
- 90 METCALF, R.L. The chemistry and biology of pesticides. In: WHITE-STEVENSON, R. Pesticides in the environment. New York, Dekker, 1971. v.1, parte 1, p. 1-144.
- 91 MILES, J.R.W.; HARRIS, C.R. & MOY, P. Insecticide residues in organic soil of the Holland Marsh, Ontario, Canadá, 1972-1975. J. Econ. Entomol., 71(1): 97-101, 1965.
- 92 MILES, J.R.W. & HARRIS, C.R. Insecticides residues in organic soils of six vegetable growing areas in southwestern Ontario, 1976. Journal Environmental Science Health B., 13: 199-209, 1978.

- 93 MILES, J.R.W. & MOY, P. Degradation of endosulfan and its metabolites by a mixed culture of soil microorganisms. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 23: 13-9, 1979.
- 94 MORLEY, H.V. Fate of pesticides in aquatic environments. In: KHAN, M.A.Q. Pesticides in aquatic environments. New York, Plenum, 1977. p. 53-74.
- 95 MULLINS, D.E.; JOHNSEN, E. & STARR, R.I. Persistence of organochlorine insecticide residues in agricultural soils of Colorado. Pest. Monit. Jour., 5(3): 268-71, 1971.
- 96 MURTY, A.S. & PRIYAMVADA DEVI. A. The effect of endosulfan and its isomers of tissue protein, glycogen, and lipids in the fish *Channa punctata*. Pestic. Biochem. and Physiol., 17: 280-86, 1982.
- 97 NASH, R.G. Plant uptake of insecticides, fungicides, and fumigants from soils. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 257-313.
- 98 ONG, E.R. Chemistry and use of pesticides. 2.ed. New York, Reinhold, 1956. 334 p.
- 99 PASCHOAL, A.D. Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções. Rio de Janeiro, FGU, 1979. 162 p.
- 100 \_\_\_\_\_. O ônus do modelo da agricultura industrial. Rev. Bras. Tecnol., Brasília, 14(1): 17-27, 1983.
- 101 PRAMER, D. & BARTHA, R. How pesticides affect the soil. The Ecologist., 10(3): 83-6, 1980.
- 102 QUAGGIO, J.A. & RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para determinação da matéria orgânica em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 3: 184-7, 1979.
- 103 RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Boletim Técnico. Instituto Agrônomo, Campinas, (81): 1-31, 1983.
- 104 RAO, D.M.R.; DEVI, Ap.P. & MURTY, A.S. Toxicity and metabolism of endosulfan and its effect on oxygen consumption and total nitrogen excretion of the fish *Macrognathus aculeatus*. Pestic. Biochem. Physiol., 15: 282-87, 1981.

- 105 RAO, D.M.R. & MURTY, S.A. Persistence of endosulfan in soils. J. Agric. Food Chem., 28(6): 1099-1101, 1980.
- 106 REAY, R.C. Some mechanisms of chemical control of insect pests. In: IRUINE, D.E.G. & KNIGHTS, B. Pollution and the use of chemicals in agriculture. London, Butterworth, 1974. p. 16-25.
- 107 RIEMSCHEIDER, R. DBP 117568, PRIOR, 1960. (patente)
- 108 RUEGG, E.F.; PUGA, F.R.; SOUZA, M.C.M.; UNGARO, M.T.S.; FERREIRA, M.S.; YOKOMIZO, Y.; ALMEIDA, W.F. Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente e a saúde. In: MARTINE, G. & GARCIA, R.C. Os impactos sociais da modernização agrícola. São Paulo, Caetés, 1987. p.171-207.
- 109 SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, A.R.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., Porto Alegre, 1974. Anais. s.l., S.B.G., 1974. v.1, p. 41-65.
- 110 SHEARER, R.C.; LETEY, J.; FARMER, W.J. & KLUTE, A. Lindane diffusion in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37: 189-193. 1973.
- 111 SHEPARD, H.H. The chemistry and action of insecticides. New York, McGraw Hill, 1951. 504 p.
- 112 SIEVERS, J.F.; AURAND, K.; HERZEL, F.; HÖFFKEN, F.; KOPPE, P.; NIEMITZ, W. Untersuchungen über den Endosulfan - Gehalt in Rhein, Main und in Uferfiltraten (Juni 1969 - Februar 1970). Environ. Qual. Sfa., 1: 239-43, 1972.
- 113 SPENCER, W.F. & CLATH, M.M. Vaporization of chemicals. In: HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum, 1975. p. 61-78.
- 114 \_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. & FARMER, W.J. Vapor density of soil-applied dieldrin as related to soil-water content, temperature, and dieldrin concentration. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 509-11, 1969.
- 115 STETTER, J. Insecticidal chlorohydrocarbons. In: BUCHEL, K.H. Chemistry of pesticides. New York, John Wiley, 1983. cap.2, p. 24-48.

- 116 STEVENS, L.J.; COLLIER, C.W. & WOODHAM, D.W. Pesticides in soil-monitoring pesticides in soils from areas of regular, limited, and no pesticide use. Pestic. Monit. J., 4(3): 145-68, 1970.
- 117 STEVENSON, F.J. Organic matter reactions involving herbicides in soils. J. Environ. Qual., 1: 333-43, 1972.
- 118 STEWART, D.K.R. & CAIRNS, K.G. Endosulfan persistence in soil and uptake by potato tubers. J. Agro. Food Chem., 22(6): 984-86, 1974.
- 119 TARRANT, K.R. & TATTON, J.O'G. Organochlorine pesticides in rainwater in the British Isles. Nature, 219: 725-27, 1968.
- 120 THOMAS, B. Pesticides and soils; a regulatory view. Separata de SYMPOSIUM ON SOILS AND CROP PROTECTION CHEMICALS, s.l., 1984. Monograph n. 27. p. 15-23.
- 121 VAN DYK, L.P. & VANDER LINDE, A. Persistence of Endosulfan in soils of the Loskop Dam Irrigation Area. Agrochemophysica, 8: 31-34, 1976.
- 122 \_\_\_\_\_. & GREEF, C.G. Endosulfan pollution of rivers and streams in the Loskop Dam Cotton - growing area. Agrochemophysica, 9(3): 71-76, 1977.
- 123 WEBER, J.B. & WEED, S.B. Effects of soil on the biological activity of pesticides. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 223-56.
- 124 WEED, S.B. & WEBER, J.B. Pesticide organic matter interaction. In: GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 39-66.
- 125 WHEATLEY, G.A. & HARDMAN, J.A. Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in Central England. Nature, 207: 486-87, 1965.
- 126 MONTEIRO, R.T.M.; HIRATA, R.; DE ANDREA, M.N., M WALDER, J. M.M.; WIENDL, F.M. Degradação do inseticida (C-14) endosulfan em três solos do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 13(1), 1989. (No prelo).



- 127 WILKINSON, L. Systat: the sistem for statistics. Evaston, Illinois, Sistat, 1980. n. p.
- 128 WORTHING, C.R. The pesticides manual: a world compendium. 7. ed. Lavenhan, Lavenhan Press, 1983. 695 p.